UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address : COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	ISSUE DATE	PATENT NO.
15/950,286	13-JUN-23	11673903

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

EGRANT NOTIFICATION

Your electronic patent grant (eGrant) is now available, which can be accessed via Patent Center at https://patentcenter.uspto.gov

The electronic patent grant is the official patent grant under 35 U.S.C. 153. For more information, please visit https://www.uspto.gov/electronicgrants

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	ISSUE DATE	PATENT NO.	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/950,286	06/13/2023	11673903	5063.14US01	3960

62274 7590 05/24/2023

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

ISSUE NOTIFICATION

The projected patent number and issue date are specified above. The patent will issue electronically. The electronically issued patent is the official patent grant pursuant to 35 U.S.C. § 153. The patent may be accessed on or after the issue date through Patent Center at https://patentcenter.uspto.gov/. The patent will be available in both the public and the private sides of Patent Center. Further assistance in electronically accessing the patent, or about Patent Center, is available by calling the Patent Electronic Business Center at 1-888-217-9197.

The USPTO is implementing electronic patent issuance with a transition period, during which period the USPTO will mail a ceremonial paper copy of the electronic patent grant to the correspondence address of record. Additional copies of the patent (i.e., certified and presentation copies) may be ordered for a fee from the USPTO's Certified Copy Center at https://certifiedcopycenter.uspto.gov/index.html. The Certified Copy Center may be reached at (800)972-6382.

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b)
(application filed on or after May 29, 2000)

The Patent Term Adjustment is 0 day(s). Any patent to issue from the above-identified application will include an indication of the adjustment on the front page.

If a Continued Prosecution Application (CPA) was filed in the above-identified application, the filing date that determines Patent Term Adjustment is the filing date of the most recent CPA.

Applicant will be able to obtain more detailed information by accessing the Patent Application Information Retrieval (PAIR) WEB site (http://pair.uspto.gov).

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Application Assistance Unit (AAU) of the Office of Patents Stakeholder Experience (OPSE), Stakeholder Support Division (SSD) at (571)-272-4200.

INVENTOR(s) (Please see PAIR WEB site http://pair.uspto.gov for additional inventors):

Joseph B. Edson, Corvallis, OR;
Thomas J. Lamkin, Corvallis, OR;
William Earley, Corvallis, OR;
Truman Wambach, Portland, OR;

APPLICANT(s) (Please see PAIR WEB site http://pair.uspto.gov for additional applicants):

Inpria Corporation, Corvallis, OR

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The USA offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to encourage and facilitate business investment. To learn more about why the USA is the best country in the world to develop technology, manufacture products, and grow your business, visit SelectUSA.gov.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/950,286	04/11/2018	Joseph B. Edson	5063.14US01	3960

62274 7590 05/02/2023

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

EXAMINER
DIGGS, TANISHA

ART UNIT	PAPER NUMBER
1761	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
05/02/2023	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

docket@cfd-ip.com
patents@cfd-ip.com

Response to Rule 312 Communication	**Application No.** 15/950,286	**Applicant(s)**
	Examiner	**Art Unit**

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address –

1. ☒ The amendment filed on *24 April 2023* under 37 CFR 1.312 has been considered, and has been:

   a) ☒ entered.

   b) ☐ entered as directed to matters of form not affecting the scope of the invention.

   c) ☐ disapproved because the amendment was filed after the payment of the issue fee.
   Any amendment filed after the date the issue fee is paid must be accompanied by a petition under 37 CFR 1.313(c)(1) and the required fee to withdraw the application from issue.

   d) ☐ disapproved. See explanation below.

   e) ☐ entered in part. See explanation below.

/C. Garner/

Publishing Division

Office of Data Management

Doc Code: IFEE PTOL/85B-EFS

Document Description: Issue Fee Payment (PTO-85B)

Issue Fee Transmittal Form

Application Number	Filing Date	First Named Inventor	Atty. Docket No.	Confirmation No.
15950286	11-Apr-2018	Joseph B. Edson	5063.14US01	3960

TITLE OF INVENTION :

MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

Entity Status	Application Type	Art Unit	Class - Subclass	EXAMINER
Regular Undiscounted	Utility under 35 USC 111(a)	1761	182300	TANISHA DIGGS

Issue Fee Due	Publication Due	Total Fee(s) Due	Date Due	Prev. Paid Fee
$1200	$0	$1200	03-Jul-2023	$0

1.Change of Correspondence Address and/or Indication Of Fee Address (37 CFR 1.33 & 1.363)

Current Correspondence Address:	Current Indicated Fee Address :
62274 CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC 11322 86th Ave. N. Maple Grove MN 55369 UNITED STATES 612 315 4100 docket@cfd-ip.com	
☐ Change of correspondence address requested, system generated AIA/122-EFS form attached	☐ Fee Address indication requested, system generated SB/47-EFS form attached

2.Entity Status

Change in Entity Status

○ Applicant certifying micro entity status; system generated Micro Entity certification form attached. See 37 CFR 1.29.
Note: Absent a valid certification of micro entity status, issue fee payment in the micro entity amount will not be accepted at the risk of application abandonment. If this box is checked, you will be prompted to choose a micro entity status on the gross income basis (37 CFR 1.29(a)) or the institution of higher education basis (37 CFR 1.29(d)), and make the applicable certification online.

○ Applicant asserting small entity status. See 37 CFR 1.27.
Note: If the application was previously under micro entity status, checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to micro entity status.

◉ Applicant changing to regular undiscounted fee status.
Note: Checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to small or micro entity status, as applicable.

Doc Code: IFEE PTOL/85B-EFS

Document Description: Issue Fee Payment (PTO-85B)

3.The Following Fee(s) Are Submitted:

☒ Issue Fee

☐ I authorize USPTO to apply my previously paid issue fee to the current fees due

☐ Publication Fee

☐ The Director is hereby authorized to apply my previously paid issue fee to the current fee due and to charge deficient fees to Deposit Account Number _____

☒ If i**n addition to** the payment of the issue fee amount submitted with this form, there are any discrepancies in any amount(s) due, the Director is authorized to charge any deficiency or credit any overpayment, to Deposit Account Number 60-1363 . The **issue fee must be submitted** with this form. **If payment of the issue fee does not accompany this form, checking this box and providing a deposit account number will NOT be effective to satisfy full payment of the fee(s) due.**

4.Firm and/or Attorney Names To Be Printed

NOTE: If no name is listed, no name will be printed
For printing on the patent front page, list to be displayed as entered

1. CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
2. Diane E. Bennett, Ph.D.
3. Peter S. Dardi, Ph.D.

5.Assignee Name(s) and Residence Data To Be Printed

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document has been filed for recordation as set forth in 37 CFR 3.11. Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

Name	City	State	Country	Category
Inpria Corporation	Corvallis	OREGON	UNITED STATES	corporation

6.Signature

I certify, in accordance with 37 CFR 1.4(d)(4) that I am an attorney or agent registered to practice before the Patent and Trademark Office who has filed and has been granted power of attorney in this application. I also certify that this Fee(s) Transmittal form is being transmitted to the USPTO via EFS-WEB on the date indicated below.

Signature	/Diane E. Bennett/	**Date**	04-27-2023
Name	Diane Elizabeth Bennett	**Registration Number**	63240

WEB IFEE 1.0

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	15950286
Filing Date:	11-Apr-2018
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Attorney Docket Number:	5063.14US01

Filed as Large Entity

Filing Fees for Utility under 35 USC 111(a)

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
UTILITY APPL ISSUE FEE	1501	1	1200	1200
PUBL. FEE- EARLY, VOLUNTARY, OR NORMAL	1504	1	0	0
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
		Total in USD ($)		**1200**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	47911628
Application Number:	15950286
International Application Number:	
Confirmation Number:	3960
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Customer Number:	62274
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	5063.14US01
Receipt Date:	27-APR-2023
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	11:18:09
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$1200
RAM confirmation Number	E20234QB18079332
Deposit Account	
Authorized User	
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Issue Fee Payment (PTO-85B)	Web85b.pdf	60944 15740f4fbf6d90a549e88cb1f38a55ffb9ed4140	no	2
Warnings:					
Information:					
2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	40348 0e80a56e40f9d54351d5af0f0c7f54f8186a81bc	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	101292		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/950,286	04/11/2018	Joseph B. Edson	5063.14US01	3960

62274 7590 04/27/2023

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

EXAMINER	
DIGGS, TANISHA	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1761	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
04/27/2023	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

docket@cfd-ip.com
patents@cfd-ip.com

Corrected ***Notice of Allowability***	**Application No.** 15/950,286	**Applicant(s)** Edson et al.	
	Examiner TANISHA DIGGS	**Art Unit** 1761	**AIA (FITF) Status** Yes

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☑ This communication is responsive to IDS filed 4/11/23.
   ☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.

2. ☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

3. ☑ The allowed claim(s) is/are 1-9 and 11 . As a result of the allowed claim(s), you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information , please see **http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp** or send an inquiry to **PPHfeedback@uspto.gov.**

4. ☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

   Certified copies:

   a) ☐ All b) ☐ Some* c) ☐ None of the:

   1. ☐ Certified copies of the priority documents have been received.
   2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____ .
   3. ☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

   * Certified copies not received: _____ .

Applicant has THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE" of this communication to file a reply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.

5. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
   ☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____ .

   Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).

6. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

Attachment(s)

1. ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2. ☑ Information Disclosure Statements (PTO/SB/08), Paper No./Mail Date 4/11/23.
3. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material _____.
4. ☐ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date. _____.
5. ☐ Examiner's Amendment/Comment
6. ☐ Examiner's Statement of Reasons for Allowance
7. ☐ Other _____.

/TANISHA DIGGS/
Primary Examiner, Art Unit 1761

Doc code: IDS
Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT
(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number	15950286
Filing Date	2018-04-11
First Named Inventor	Joseph B. Edson
Art Unit	1761
Examiner Name	Tanisha Diggs
Attorney Docket Number	5063.14US01

U.S.PATENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	6458984	B1	2002-10-01	Baum et al.	
	2	10975109	B2	2021-04-13	Edson et al.	

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	20080269405	A1	2008-10-30	Okamoto et al.	
	2	20200073238	A1	2020-03-05	Zi et al.	
	3	20200124970	A1	2020-04-23	Kocsis et al.	
	4	20200239498	A1	2020-06-30	Clark et al.	

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /T.D/

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

	5	20200241413	A1	2020-07-30	Clark et al.	

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2]	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1	3435158	EP	A1	2019-01-30	FujiFilm Corporation		
	2	2018-502173	JP	A	2018-01-01	Inpria Corporation	English Abstract Only	
	3	2019-500490	JP	A	2019-01-10	Inpria Corporation	English Abstract Only	
	4	10-2018-0054917	KR	A	2018-05-24	Inpria Corporation	English Abstract Only	
	5	2017-164018	WO	A	2018-11-08	FujiFilm Corporation	English Abstract Only	
	6	2018-142888	WO	A	2019-12-19	FujiFilm Corporation	English Abstract Only	

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS Remove

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /T.D/

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

	1	Office Action for corresponding Taiwan Patent Application No. 108112721 dated June 22, 2021.	☒
	2	Office Action from corresponding Canadian Patent Application No. 3,080,934 dated July 16, 2021.	☐

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature	/TANISHA DIGGS/	Date Considered	04/25/2023

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /T.D/

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Attorney Docket No.: 5063.14US01

Edson et al. Confirmation No.: 3960

Application No.: 15/950,286 Examiner: Tanisha Diggs

Filed: April 11, 2018 Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

AMENDMENT AFTER ALLOWANCE

Mail Stop Issue Fee
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

INTRODUCTORY COMMENTS

In response to the Notice of Allowance dated April 3, 2023, and in accordance with the Waiver of 37 C.F.R. § 1.312, amendment to the above-identified patent application is requested. The present amendment includes the following sections:

A. Amendments to the Specification

B. Remarks

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No. 60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

April 24, 2023 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

AMENDMENTS TO THE SPECIFICATION

In the Specification

Please substitute the following amended paragraph(s) and/or section(s) (deleted matter is shown by strikethrough and added matter is shown by underlining):

At page 2, line 8-line 14, please replace the paragraph with the following:

In other aspects, the invention pertains to a method to selectively form a monoalkyltin trialkoxide compound with low dialkyl tin contamination, the method comprising reacting $RSn(NR'_2)_3$ with an alcohol represented by the formula HOR" in an organic solvent to form $RSn(OR")_3$, wherein the $RSn(NR'_2)_3$ reactant has no more than about 4 mole% dialkyl tin contaminants and is the product of ~~the~~ methods described herein ~~of claim 17~~, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

Entegris, EX1004, p. 18

REMARKS

Claims 1-9 and 11 are allowed. By this amendment, the specification is amended to correct the informality noted in the Notice to File Corrected Application Papers dated April 24, 2023 by removing the reference to claim 17 at page 2, line 8 to line 14. No new matter is introduced.

CONCLUSION

Applicant respectfully requests continuation of the application to issuance. The Examiner is invited to telephone the undersigned if the Examiner believes it would be useful to advance the application.

Respectfully submitted,

/Diane Bennett/

Diane E. Bennett, Ph.D.
Registration No. 63,240

Customer No. **62274**
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, Minnesota 55369
Telephone: (612) 315-4322

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	47890188
Application Number:	15950286
International Application Number:	
Confirmation Number:	3960
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Customer Number:	62274
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	5063.14US01
Receipt Date:	24-APR-2023
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	15:55:34
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		AmendmentAfterAllowance.pdf	26170 95b1c8888f05364fe55cc4f85f385ad66e9542e5	yes	3

	Multipart Description/PDF files in .zip description		
	Document Description	**Start**	**End**
	Amendment after Notice of Allowance (Rule 312)	1	1
	Specification	2	2
	Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment	3	3
Warnings:			
Information:			
	Total Files Size (in bytes):	26170	

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.
National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.
New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/950,286	04/11/2018	Joseph B. Edson	5063.14US01	3960

62274 7590 04/24/2023

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

EXAMINER	
DIGGS, TANISHA	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1761	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
04/24/2023	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

docket@cfd-ip.com
patents@cfd-ip.com

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark Office
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450
www.uspto.gov

Application No. : 15950286
Applicant : Edson
Filing Date : 04/11/2018
Date Mailed : 04/24/2023

NOTICE TO FILE CORRECTED APPLICATION PAPERS

Notice of Allowance Mailed

This application has been accorded an Allowance Date and is being prepared for issuance. The application, however, is incomplete for the reasons below.

Applicant is given two (2) months from the mail date of this Notice within which to respond. This time period for reply is extendable under 37 CFR 1.136(a) for only TWO additional MONTHS.

The informalities requiring correction are indicated in the attachment(s). If the informality pertains to the abstract, specification (including claims) or drawings, the informality must be corrected with an amendment in compliance with 37 CFR 1.121 (or, if the application is a reissue application, 37 CFR 1.173). Such an amendment may be filed after payment of the issue fee if limited to correction of informalities noted herein. See Waiver of 37 CFR 1.312 for Documents Required by the Office of Patent Publication, 1280 Off. Gaz. Patent Office 918 (March 23, 2004). In addition, if the informality is not corrected until after payment of the issue fee, for purposes of 35 U.S.C. 154(b)(1)(iv), "all outstanding requirements" will be considered to have been satisfied when the informality has been corrected. A failure to respond within the above-identified time period will result in the application being ABANDONED.

See attachment(s).

A copy of this notice MUST be returned with the reply. Please address response to "Mail Stop Issue Fee, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450".

/Kam Sin/
Publication Branch
Office of Data Management
(571) 272-4200

Application No. 15950286

SPECIFICATION REFERS TO ITS OWN PAGE/PARAGRAPH NUMBER(S) AND/OR SPECIFICATION REFERS TO NONEXISTENT CLAIM(S)

☐ The patent will be printed in numbered columns with intercolumnar line numbers and without paragraph numbers. Any reference(s) within the applicant-filed specification to its own page number(s) or paragraph number(s) will have no meaning in the printed patent.

In response to this notice, the applicant either should file an amendment to the specification that removes the reference(s) to the page number(s) or paragraph number(s) or should submit a letter stating that the patent specification should be printed with the reference(s) to the page number(s) or paragraph number(s).

See Page(s)/Paragraph(s) .

☒ The specification refers by number to one or more claims that are not present in the allowed application – that is, the claim number(s) mentioned in the specification are higher than the total number of allowed claims.

In response to this notice, the applicant either should file an amendment to the specification that removes the reference(s) to the nonexistent claim(s) or should submit a letter stating that the patent specification should be printed with the reference(s) to the nonexistent claim(s).

See Page(s)/Paragraph(s) SPEC 09/16/2022 (amendment for page 2, line 8-line 14).

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT
(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number	15950286
Filing Date	2018-04-11
First Named Inventor	Joseph B. Edson
Art Unit	1761
Examiner Name	Tanisha Diggs
Attorney Docket Number	5063.14US01

U.S.PATENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	6458984	B1	2002-10-01	Baum et al.	
	2	10975109	B2	2021-04-13	Edson et al.	

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	20080269405	A1	2008-10-30	Okamoto et al.	
	2	20200073238	A1	2020-03-05	Zi et al.	
	3	20200124970	A1	2020-04-23	Kocsis et al.	
	4	20200239498	A1	2020-06-30	Clark et al.	

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

	5	20200241413	A1	2020-07-30	Clark et al.	

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2] i	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1	3435158	EP	A1	2019-01-30	FujiFilm Corporation		
	2	2018-502173	JP	A	2018-01-01	Inpria Corporation	English Abstract Only	
	3	2019-500490	JP	A	2019-01-10	Inpria Corporation	English Abstract Only	
	4	10-2018-0054917	KR	A	2018-05-24	Inpria Corporation	English Abstract Only	
	5	2017-164018	WO	A	2018-11-08	FujiFilm Corporation	English Abstract Only	
	6	2018-142888	WO	A	2019-12-19	FujiFilm Corporation	English Abstract Only	

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS Remove

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

	1	Office Action for corresponding Taiwan Patent Application No. 108112721 dated June 22, 2021.	☒
	2	Office Action from corresponding Canadian Patent Application No. 3,080,934 dated July 16, 2021.	☐

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

See attached certification statement.

☒ The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

A certification statement is not submitted herewith.

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/Diane Bennett/	Date (YYYY-MM-DD)	2021-10-01
Name/Print	Diane E. Bennett Ph.D.	Registration Number	63,240

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	43929746
Application Number:	15950286
International Application Number:	
Confirmation Number:	3960
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Customer Number:	62274
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	5063.14US01
Receipt Date:	01-OCT-2021
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	16:51:18
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$480
RAM confirmation Number	E202101G51394375
Deposit Account	
Authorized User	
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		Amendment.pdf	63270 72a79cc7177fa6585da3d201b6ac24580ac30ad6	yes	9
	Multipart Description/PDF files in .zip description				
	Document Description		**Start**	**End**	
	Amendment/Req. Reconsideration-After Non-Final Reject		1	1	
	Claims		2	3	
	Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment		4	9	
Warnings:					
Information:					
2	Extension of Time	ExtensionOfTime-1mo.pdf	21188 48f82b49342d4b7693e0c8bd0501b80c51bf74b1	no	1
Warnings:					
Information:					
3	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	IDS_Form_SB_08a-signed.pdf	1035732 f55f069c762f8a819a9146e66980e80e23340cc0	no	5
Warnings:					
Information:					
4	Foreign Reference	EP3435158A1.pdf	4851267 97b8e7f03dbf50560a15adecde1f71b8628e1f0a	no	32
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	JP2018-502173A_EAO.pdf	4204687 c1abde03a388c5beca5adaa7d3d15ee02dd04058	no	56

Warnings:					
Information:					
6	Foreign Reference	JP2019-500490A_EAO.pdf	3979310 0f28db124d169f203debbcaf8aaa776f6436e8e5	no	48
Warnings:					
Information:					
7	Foreign Reference	KR10-2018-0054917A_EAO.pdf	2243959 7479b1b5a4619e49e43dc7b7426373c062f3ee44	no	36
Warnings:					
Information:					
8	Foreign Reference	WO2017-164018A1_EAO.pdf	6560495 13b3319ec2e5adc99c358266ff5bf64bce13d568	no	69
Warnings:					
Information:					
9	Foreign Reference	WO2018-142888A1_EAO.pdf	6879326 c23f0cbae31c13617067f84a588736e0ac435b0b	no	75
Warnings:					
Information:					
10	Other Reference-Patent/App/Search documents	TW_OfficeAction_6-22-21_trans.pdf	1458431 1811b177bb51dd143cba07c9866547682fa9d27f	no	14
Warnings:					
Information:					
11	Other Reference-Patent/App/Search documents	CA_OfficeAction_7-16-21.pdf	380133 db182215a0850c88ec1b292d12745cfbe21a969f	no	6
Warnings:					
Information:					
12	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	41121 cd94a7f1f28ac4745e71e2d0d8811a415e8361e3	no	2
Warnings:					
Information:					

Total Files Size (in bytes):	31718919

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

Espacenet

Bibliographic data: JP2018502173 (A) — 2018-01-25

ORGANOMETALLIC SOLUTION BASED HIGH RESOLUTION PATTERNING COMPOSITIONS AND CORRESPONDING METHODS

Inventor(s): スティーブン・ティ・マイヤーズ, ; ジェレミー・アンダーソン, ; ジョセフ・バートン・エドソン, ; カイ・ジアン, ; ダグラス・エイ・ケシュラー, ; マイケル・ケイ・コクシス, ; アラン・ジェイ・テレッキー, ; ブライアン・カーディノー

Applicant(s): インプリア・コーポレイションＩｎｐｒｉａ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ

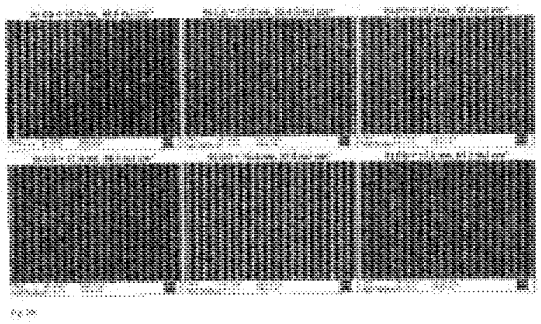
Classification: - international: *C09D1/00; C09D5/00; G03F7/004; G03F7/20*
- cooperative: G03F7/0042 (US); G03F7/0043 (EP, US); G03F7/2004 (US); G03F7/32 (US); G03F7/322 (EP, US); G03F7/325 (EP, US)

Application number: JP20170522030 20151022 Global Dossier

Priority number(s): US201462067552P 20141023 ; US201562119972P 20150224 ; WO2015US56865 20151022

Also published as: EP3230294 (A1) EP3230294 (A4) JP6784670 (B2) KR20170074953 (A) TW201631377 (A) more

Abstract not available for JP2018502173 (A)
Abstract of corresponding document: WO2016065120 (A1)



Organometallic radiation resist compositions are described based on tin ions with alkyl ligands. Some of the compositions have branched alkyl ligands to provide for improved patterning contrast while maintaining a high degree of solution stability. Blends of compounds with distinct alkyl ligands can provide further improvement in the patterning. High resolution patterning with a half-pitch of no more than 25 nm can be achieved with a line width roughness of no more than about 4.5 nm. Synthesis techniques have been developed that allow for the formation of alkyl tin oxide hydroxide compositions with very low metal contamination.

Entegris, EX1004, p. 34

Entegris, EX1004, p. 35

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2018-502173
(P2018-502173A)
(43)公表日　平成30年1月25日(2018.1.25)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
C09D	1/00	(2006.01)	C09D	1/00		2H197
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004		2H225
G03F	7/20	(2006.01)	G03F	7/004	501	4J038
C09D	5/00	(2006.01)	G03F	7/20	503	
			G03F	7/20	504	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 54 頁）　最終頁に続く

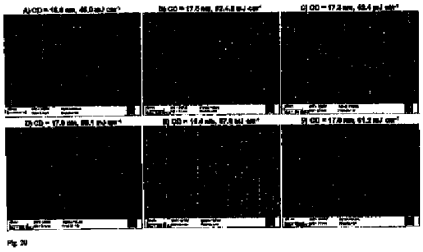
(21)出願番号　特願2017-522030 (P2017-522030)
(86)(22)出願日　平成27年10月22日 (2015.10.22)
(85)翻訳文提出日　平成29年6月19日 (2017.6.19)
(86)国際出願番号　PCT/US2015/056865
(87)国際公開番号　WO2016/065120
(87)国際公開日　平成28年4月28日 (2016.4.28)
(31)優先権主張番号　62/067,552
(32)優先日　平成26年10月23日 (2014.10.23)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　62/119,972
(32)優先日　平成27年2月24日 (2015.2.24)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　511130955
インプリア・コーポレイション
Ｉｎｐｒｉａ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ
アメリカ合衆国９７３３０オレゴン州コーバリス、スウィート２０３、ノースウエスト・モンロー・アベニュー２００１番
(74)代理人　100100158
弁理士　鮫島　睦
(74)代理人　100132263
弁理士　江間　晴彦
(72)発明者　スティーブン・ティ・マイヤーズ
アメリカ合衆国９７３３０オレゴン州コーバリス、ノースウエスト・サーティフォース・ストリート９３３番

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機金属溶液に基づいた高解像度パターニング組成物および対応する方法

(57)【要約】
アルキル配位子を有するスズイオンに基づいて、有機金属放射線レジスト組成物が記載されている。組成物のいくつかは、高度の溶液安定性を保持しながら改善されたパターニングコントラストを提供するために、分枝状アルキル配位子を有する。別個のアルキル配位子を有する化合物のブレンドは、パターニングのさらなる改善を提供することができる。２５ｎｍ以下のハーフピッチを有する高解像度パターニングは、約４．５ｎｍ以下のライン幅ラフネスで達成することができる。金属汚染が極めて少ないアルキルスズ酸化水酸化物組成物の形成を可能にする合成技術が開発された。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
有機溶媒と、式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、０＜ｘ＜３）で表される第１の有機金属化合物とを含むコーティング溶液であって、前記溶液中に約０．００２５Ｍ～約１．５Ｍのスズが含まれ、Ｒが３～３１個の炭素原子を有するアルキル基またはシクロアルキル基であり、前記アルキル基またはシクロアルキル基が第２級または第３級炭素原子においてスズに結合された、コーティング溶液。
【請求項２】
前記第１の有機金属化合物が、ｔｅｒｔ－ブチルスズ酸化水酸化物（$R=-C(CH_3)_3$）、イソプロピルスズ酸化水酸化物（$R=-CH(CH_3)_2$）、ｔｅｒｔ－アミルスズ酸化水酸化物（$R=-C(CH_2CH_3)(CH_3)_2$）またはこれらの混合物を含む、請求項１に記載のコーティング溶液。
【請求項３】
前記第１の有機金属化合物とは異なる、式$R'SnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、０＜ｘ＜３）で表される第２の有機金属化合物をさらに含み、Ｒ’が線状または分枝状アルキル基またはシクロアルキル基である、請求項１または２に記載のコーティング溶液。
【請求項４】
前記有機溶媒がアルコールを含む、請求項１～３のいずれか一項に記載のコーティング溶液。
【請求項５】
約０．５センチポアズ（ｃＰ）～約１５０ｃＰの粘度と、約０．０１Ｍ～約１．０Ｍのスズ濃度とを有する、請求項１～４のいずれか一項に記載のコーティング溶液。
【請求項６】
有機溶媒と、式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、０＜ｘ＜３であり、Ｒは３～３１個の炭素原子を有するアルキル基またはシクロアルキル基であり、前記アルキル基またはシクロアルキル基は第２級または第３級炭素原子においてスズに結合される）で表される第１の有機金属化合物と、前記第１の有機金属化合物とは異なる、式$R'SnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、０＜ｘ＜３であり、Ｒ’は線状または分枝状アルキル基またはシクロアルキル基であり、ＲおよびＲ’は同一ではない）で表される第２の有機金属化合物とを含むコーティング溶液。
【請求項７】
前記第１の有機金属化合物が、ｔｅｒｔ－ブチルスズ酸化水酸化物（$R=-C(CH_3)_3$）、イソプロピルスズ酸化水酸化物（$R=-CH(CH_3)_2$）、またはｔｅｒｔ－アミルスズ酸化水酸化物（$R=-C(CH_2CH_3)(CH_3)_2$）を含む、請求項６に記載のコーティング溶液。
【請求項８】
ＲおよびＲ’がそれぞれ独立して分枝状アルキル基またはシクロアルキル基である、請求項６または７に記載のコーティング溶液。
【請求項９】
前記第２の有機金属化合物が、前記コーティング溶液中の有機金属化合物の少なくとも約１０重量パーセントに相当する、請求項６～８のいずれか一項に記載のコーティング溶液。
【請求項１０】
式$R''SnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、０＜ｘ＜３であり、Ｒ”は線状または分枝状アルキル基またはシクロアルキル基である）で表される第３の別個の有機金属化合物をさらに含み、前記第３の有機金属化合物が、前記コーティング溶液中の有機金属化合物の少なくとも約１０重量パーセントに相当する、請求項６～９のいずれか一項に記載のコーティング溶液。
【請求項１１】

Entegris, EX1004, p. 37

前記溶媒がアルコールを含み、前記有機金属化合物が約０．００２５Ｍ～約１．５Ｍのスズイオン濃度をもたらす、請求項６～１０のいずれか一項に記載のコーティング溶液。

【請求項１２】

基板上の膜のパターニング方法であって、

前記膜を約８０ｍＪ／ｃｍ^{2}以下のＥＵＶ線量で曝露するステップと、

前記膜を現像して、約２５ｎｍ以下のハーフピッチおよび約５ｎｍ以下のライン幅ラフネスでフィーチャを形成するステップと

を含む方法。

【請求項１３】

前記ＥＵＶ線量が約１２ｍＪ／ｃｍ^2～約７５ｍＪ／ｃｍ^{2}である、請求項１２に記載の方法。

【請求項１４】

前記ハーフピッチが約１８ｎｍ以下である、請求項１２または１３に記載の方法。

【請求項１５】

前記有機金属膜が、式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、$0<x<3$であり、Ｒは３～３１個の炭素原子を有するアルキル基またはシクロアルキル基であり、前記アルキル基またはシクロアルキル基は第２級または第３級炭素においてスズに結合される）で表される第１の有機金属化合物を含む、請求項１２～１４のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１６】

曝露の後に前記膜を現像して、前記膜の非曝露部分の除去によりネガティブ画像を形成するステップをさらに含む、請求項１２～１５のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１７】

曝露の後に前記膜を現像して、前記膜の曝露部分の除去によりポジティブ画像を形成するステップをさらに含む、請求項１２～１５のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１８】

基板上の有機金属膜のパターニング方法であって、

前記有機金属膜を約１５ｍＪ／ｃｍ^{2}以下のゲル線量値でＥＵＶ放射線に曝露して、少なくとも約６のコントラストを得るステップ

を含む方法。

【請求項１９】

表面を有する基板と、前記表面に関連したコーティングとを含むパターン化構造であって、前記コーティングの少なくとも一部が式$(R)_zSnO_{2-z/2-x/2}(OH)_x$（$0<(x+z)<4$）で表され、Ｒが３～３１個の炭素原子を有するアルキル基またはシクロアルキル基であり、前記アルキル基またはシクロアルキル基が第２級または第３級炭素原子においてスズに結合された、パターン化構造。

【請求項２０】

ｚが約１未満である、請求項１９に記載のパターン化構造。

【請求項２１】

ｚが約１未満であり、（２－ｚ／２－ｘ／２）：ｘの比が約１よりも大きい、請求項１９に記載のパターン化構造。

【請求項２２】

前記基板が、ポリマーシート、元素ケイ素および／またはセラミック材料を含む、請求項１９～２１のいずれか一項に記載のパターン化構造。

【請求項２３】

前記コーティングが、約５０ｎｍ以下の平均厚さを有する、請求項１９～２２のいずれか一項に記載のパターン化構造。

【請求項２４】

前記コーティングがパターンを形成し、その少なくとも一部が約２５ｎｍ以下のハーフピッチを有するフィーチャを形成する、請求項１９～２３のいずれか一項に記載のパター

ン化構造。
【請求項２５】
溶媒と、式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、$0<x<3$であり、Ｒは１～３１個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたは置換アルキル部分である）で表される化合物とを含む溶液であって、金属汚染物質の個々の濃度が約１重量ｐｐｍ以下である溶液。
【請求項２６】
Ｒが３～３１個の炭素原子を有するアルキル基またはシクロアルキル基であり、前記アルキル基またはシクロアルキル基が第２級または第３級炭素原子においてスズに結合された、請求項２５に記載の溶液。
【請求項２７】
個々の金属汚染物質が約５００重量ｐｐｂ以下であり、金属汚染物質が１００重量ｐｐｍ未満の濃度を有する、請求項２５または２６に記載の溶液。
【請求項２８】
個々のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の濃度が約１００重量ｐｐｂ以下である、請求項２５～２７のいずれか一項に記載の溶液。
【請求項２９】
式$RSnOOH$または$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、$0<x<3$であり、Ｒは１～３１個の炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル部分である）で表される化合物の合成方法であって、
式$RSnX_3$（式中、Ｘは、ハライド原子（Ｆ、Ｃｌ、ＢｒまたはＩ）、またはアミド基、またはこれらの組み合わせを表す）を有する前駆体組成物を加水分解するステップを含み、前記加水分解が、加水分解を実現するために十分な水を用いて実施され、前記加水分解生成物が、約１重量ｐｐｍ以下であるスズ以外の金属の個々の濃度を有する方法。
【請求項３０】
前記加水分解が水酸化第４級アンモニウムを用いて実施される、請求項２９に記載の方法。
【請求項３１】
前記加水分解が、加水分解を実現するために十分な水を含む有機溶媒中、制御された反応で実施される、請求項２９に記載の方法。
【請求項３２】
前記水が、測定された量で有機溶媒に添加される、請求項３１に記載の方法。
【請求項３３】
前記水が周囲環境から吸収される、請求項３１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願への相互参照
本出願は、２０１４年１０月２３日に出願された「Ｏｒｇａｎｏ－Ｔｉｎ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ ｆｏｒ Ｆｏｒｍｉｎｇ Ｈｉｇｈ Ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ Ｒａｄｉａｔｉｏｎ Ｐａｔｔｅｒｎａｂｌｅ Ｆｉｌｍｓ，Ｐｒｅｃｕｒｓｏｒ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ ａｎｄ Ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ，ａｎｄ Ｃｏｒｒｅｓｐｏｎｄｉｎｇ Ｍｅｔｈｏｄｓ（高解像度の放射線パターニング可能な膜、前駆体化合物および溶液を形成するための有機スズ化合物、ならびに対応する方法）」という表題の米国仮特許出願第６２／０６７，５５２号明細書（Ｍｅｙｅｒら）と、２０１５年２月２４日に出願された「Ｏｒｇａｎｏ－Ｔｉｎ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ ｆｏｒ Ｆｏｒｍｉｎｇ Ｈｉｇｈ Ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ Ｒａｄｉａｔｉｏｎ Ｐａｔｔｅｒｎａｂｌｅ Ｆｉｌｍｓ，Ｐｒｅｃｕｒｓｏｒ Ｆｏｒｍｕｌａｔｉｏｎｓ ａｎｄ Ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ，ａｎｄ Ｃｏｒｒｅｓｐｏｎｄｉｎｇ Ｍｅｔｈｏｄｓ（高解像度の放射線パターニング可能な膜、前駆体配合物および溶液を形成するための有機スズ化合物、ならびに対応する方法）」という表題の米国

仮特許出願第６２／１１９，９７２号明細書（Ｍｅｙｅｒｓら）とに対する優先権を主張し、これらはいずれも参照によって本明細書中に援用される。

【０００２】

本発明は、有機金属コーティング組成物を用いて材料のパターニングを実施するための放射線に基づく方法に関する。本発明はさらに、放射線により非常に高解像度でパターニング可能な有機金属コーティングを形成するために付着され得る前駆体溶液と、パターニングの前および後の、前駆体溶液により形成された被覆基板およびコーティングとに関する。

【背景技術】

【０００３】

半導体ベースのデバイスおよび他の電子デバイスまたは他の複雑な微細構造を形成する場合、構造を集積するために、材料は一般的にパターン化される。従って、構造は一般的に、種々の材料からパターンが形成される逐次的な付着およびエッチングステップの反復プロセスによって形成される。このようにして、小さい領域に多数のデバイスを形成することができる。技術的ないくつかの進歩は、そのデバイスの設置面積の低減を含むことができ、これは性能の向上のために望ましい可能性がある。

【０００４】

放射線パターンを使用してそのパターンに対応して有機組成物の化学構造を変化させるように、放射線パターン化レジストとして有機組成物を使用することができる。例えば、半導体ウェハのパターニングのためのプロセスは、放射線感受性有機材料の薄膜から、所望の画像のリソグラフィ転写を必要とし得る。レジストのパターニングは、一般的に、レジストを（例えば、マスクを介して）選択されたエネルギー源に曝露して潜像を記録し、次に、レジストの選択された領域を現像および除去することを含むいくつかのステップを伴う。ポジ型（ｐｏｓｉｔｉｖｅ－ｔｏｎｅ）レジストの場合、曝露領域が変化されてこのような領域が選択的に除去可能にされるが、ネガ型（ｎｅｇａｔｉｖｅ－ｔｏｎｅ）レジストの場合には、非曝露領域がより容易に除去可能である。

【０００５】

一般的に、パターンは放射線、反応性ガス、または溶液によって現像され、レジストの選択的に感受性の部分が除去され、レジストの他の部分は保護的なエッチング耐性層としての機能を果たす。液体現像剤は、潜像を現像するために特に有効であり得る。基板は、保護レジスト層の残存領域のウィンドウまたはギャップを通して選択的にエッチングされ得る。あるいは、保護レジスト層の残存領域の現像されたウィンドウまたはギャップを通して、下側の基板の露出領域に所望の材料が付着され得る。最後に、保護レジスト層が除去される。プロセスを繰り返して、パターン化材料の付加的な層を形成することができる。機能性無機材料は、化学蒸着、物理蒸着または他の所望の手段を用いて付着され得る。導電性材料の付着またはドーパントの注入などの付加的な処理ステップを使用することができる。マイクロおよびナノファブリケーションの分野において、高集積密度を達成し、そして回路機能を改善するために、集積回路内のフィーチャ（ｆｅａｔｕｒｅ）サイズは非常に小さくなっている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００６】

第１の態様では、本発明は、有機溶媒と、式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、０＜ｘ＜３）で表される第１の有機金属化合物とを含むコーティング溶液に関し、溶液中に約０．００２５Ｍ～約１．５Ｍのスズが含まれ、Ｒは、３～３１個の炭素原子を有するアルキル基またはシクロアルキル基であり、アルキル基またはシクロアルキル基は、第２級または第３級炭素原子においてスズに結合される。

【０００７】

さらなる態様では、本発明は、有機溶媒と、式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、０＜ｘ＜３であり、Ｒは３～３１個の炭素原子を有するアルキル基またはシクロ

アルキル基であり、アルキル基またはシクロアルキル基は第２級または第３級炭素原子においてスズに結合される）で表される第１の有機金属化合物と、第１の有機金属化合物とは異なる、式$R'SnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、$0<x<3$であり、R'は線状または分枝状アルキル基またはシクロアルキル基であり、RおよびR'は同一ではない）で表される第２の有機金属化合物とを含むコーティング溶液に関する。

【０００８】

別の態様では、本発明は基板上の膜のパターニング方法に関し、本方法は、

膜を約８０ｍＪ／ｃｍ^{2}以下のＥＵＶ線量で曝露するステップと、

膜を現像して、約２５ｎｍ以下のハーフピッチおよび約５ｎｍ以下のライン幅ラフネスでフィーチャを形成するステップと

を含む。

【０００９】

付加的な態様では、本発明は基板上の有機金属膜のパターニング方法に関し、本方法は、

有機金属膜を約１５ｍＪ／ｃｍ^{2}以下のゲル線量（ｄｏｓｅ－ｔｏ－ｇｅｌ）値でＥＵＶ放射線に曝露して、少なくとも約６のコントラストを得るステップ

を含む。

【００１０】

さらに、本発明は、表面を有する基板と、表面に関連したコーティングとを含むパターン化構造に関し、コーティングの少なくとも一部は式$(R)_zSnO_{2-z/2-x/2}(OH)_x$（$0<(x+z)<4$）で表され、Ｒは３～３１個の炭素原子を有するアルキル基またはシクロアルキル基であり、アルキル基またはシクロアルキル基は第２級または第３級炭素原子においてスズに結合される。

【００１１】

さらなる態様では、本発明は、溶媒と、式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、$0<x<3$であり、Ｒは１～３１個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたは置換アルキル部分である）で表される化合物とを含む溶液に関し、本溶液は、金属汚染物質の個々の濃度が約１重量ｐｐｍ以下である。

【００１２】

さらに、本発明は、式$RSnOOH$または$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、$0<x<3$であり、Ｒは１～３１個の炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル部分である）で表される化合物の合成方法に関し、本方法は、

式$RSnX_3$（式中、Ｘは、ハライド原子（Ｆ、Ｃｌ、ＢｒまたはＩ）、またはアミド基、またはこれらの組み合わせを表す）を有する前駆体組成物を加水分解するステップを含み、加水分解は、加水分解を実現するために十分な水を用いて実施され、加水分解生成物は、約１重量ｐｐｍ以下であるスズ以外の金属の個々の濃度を有する。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】潜像を有する放射線パターン化構造の概略斜視図である。

【図２】図１の構造の側面平面図である。

【図３】潜像を現像し、非照射コーティング材料を除去してパターン化構造を形成した後の、図１の構造の概略斜視図である。

【図４】図３のパターン化構造の側面図である。

【図５】潜像を現像し、照射コーティング材料を除去してパターン化構造を形成した後の、図１の構造の概略斜視図である。

【図６】図５のパターン化構造の側面図である。

【図７】下層をエッチングした後の、図３および図４のパターン化構造の側面平面図である。

【図８】パターン化された凝縮コーティング材料をエッチングして除去した後の、図７の構造の側面平面図である。

Entegris, EX1004, p. 41

【図９】「熱凍結（ｔｈｅｒｍａｌ　ｆｒｅｅｚｅ）」ダブルパターニングのプロセスフローの側面平面図である。図１～図３に示されるプロセスは、第１の層を第２の層に対して不溶性にするベーキングの後に繰り返される。
【図１０】熱重量分析における温度の関数としての重量損失のプロットである。
【図１１】図１０の熱重量分析と組み合わせて実施される質量スペクトル分析のサンプル温度の関数としてのプロットである。
【図１２】動的光散乱分析から得られた粒径分布を示すヒストグラムである。
【図１３】例えば図１２のような粒径分布を得るために使用される動的光散乱測定からの代表的な時間相関関数のプロットである。
【図１４】実施例３に記載されるような化合物１の溶液の代表的な^{119}ＳｎＮＭＲスペクトルである。
【図１５】実施例３に記載されるような化合物１の溶液の代表的な^{1}ＨＮＭＲスペクトルである。
【図１６】実施例３に記載されるような化合物１におけるエレクトロスプレー質量分析実験の質量対電荷比の関数としての強度のプロットである。
【図１７】別個のアルキル配位子（ｎ－ブチル、イソプロピルおよびｔ－ブチル）を有する３つの異なるコーティング組成物について、ゲル線量の関数としてのコントラストのプロットである。
【図１８】３４ｎｍピッチで１７ｎｍラインのパターンを１３．５ｎｍ波長のＥＵＶ放射線を用いて曝露した後、そして現像の後に、ｔ－ブチルスズ酸化水酸化物によりパターン化されたシリコンウェハの走査型電子顕微鏡写真である。
【図１９】＋２０％バイアスを伴う４４ｎｍピッチの２２ｎｍコンタクトホールの明視野パターンにおいて１３．５ｎｍ波長のＥＵＶ放射線を用いて曝露した後、そして現像の後に、イソプロピルスズ酸化水酸化物によりパターン化されたシリコンウェハの走査型電子顕微鏡写真である。
【図２０】３４ｎｍピッチで１７ｎｍラインのパターンを１３．５ｎｍ波長のＥＵＶ放射線を用いて曝露した後、そして現像の後にパターン化されたイソプロピルスズ酸化水酸化物および／またはｔ－ブチルスズ酸化水酸化物の種々の組み合わせによる６つの異なる配合物の一連のＳＥＭ顕微鏡写真である。
【図２１】図２０の顕微鏡写真を得るために使用された配合物Ａ～Ｆについて、コーティング組成物の関数としてプロットされたサイズ線量（ｄｏｓｅ－ｔｏ－ｓｉｚｅ）のプロットである。
【図２２】実施例７に記載されるように調製されたｉ－ＰｒＳｎ（ＮＭｅ$_2$）$_3$の^{1}ＨＮＭＲスペクトルである。
【図２３】実施例７に記載されるように調製されたｉ－ＰｒＳｎ（ＮＭｅ$_2$）$_3$の^{119}ＳｎＮＭＲスペクトルである。
【図２４】実施例７の方法１で調製されたイソプロピルスズ酸化水酸化物のサンプルの熱重量分析における温度の関数としての重量のプロットである。
【図２５】図２４の熱重量分析と関連して実施された質量スペクトル分析である。
【図２６】実施例７の方法２で調製されたイソプロピルスズ酸化水酸化物のサンプルの熱重量分析における温度の関数としての重量のプロットである。
【図２７】６０ｍＪｃｍ$^{-2}$のイメージング線量でＥＵＶ放射線に曝露した後、実施例７の方法１を用いて合成されたイソプロピルスズ酸化水酸化物によりパターン化されたシリコンウェハのＳＥＭ顕微鏡写真であり、２．９ｎｍのＬＷＲを有する３４ｎｍピッチでパターン化された１４．５ｎｍレジストラインが得られる。
【図２８】実施例１０のプロセスを用いて形成されたイソプロピルスズ酸化水酸化物のサンプルの熱重量分析における温度の関数としての重量のプロットである。
【図２９】図２８の熱重量分析と関連して実施された質量スペクトル分析である。
【図３０】実施例１１の方法で合成されたｔ－ＡｍｙｌＳｎ（Ｃ≡ＣＰｈ）$_3$の^{1}ＨＮＭＲスペクトルである。

【図３１】実施例１１の方法で合成されたｔ－ＡｍｙｌＳｎ（Ｃ≡ＣＰｈ）$_3$の^{119}ＳｎＮＭＲスペクトルである。
【図３２】実施例１１に記載されるように合成されたｔ－アミルスズ酸化水酸化物の^{119}ＳｎＮＭＲスペクトルである。
【図３３】実施例１１に記載されるように合成されたｔ－アミルスズ酸化水酸化物の^{1}ＨＮＭＲスペクトルである。
【図３４】３０ｋＥＶ電子ビームに曝露され、３２ｎｍピッチ（上側）および２８ｎｍピッチ（下側）で現像された、イソプロピルスズ酸化水酸化物（右側画像）またはｔ－ブチルスズ酸化水酸化物（左側画像）を有するシリコンウェハのＳＥＭ顕微鏡写真のセットである。
【図３５】１００ｎｍ（ａ）ピッチおよび６０ｎｍ（ｂ）ピッチによるポジ型画像形成のためのＥＵＶ放射線への曝露および現像の後に、イソプロピルスズ酸化水酸化物によりパターン化されたシリコンウェハの２つのＳＥＭ顕微鏡写真のセットである。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
アルキル基、特に分枝状アルキル基（環状配位子を含む）への結合を有する有機スズ化合物は、改善された放射線パターン化前駆体膜形成化合物として使用可能であることが発見された。この化合物により形成された膜は、非常に高解像度のパターンを達成するために望ましい線量の放射線を用いてパターン化することができる。有機スズ化合物のための配位子構造は、コーティングを形成する際に、良好な前駆体溶液安定性および良好な放射線感受性を提供する。分枝状アルキル配位子を有するアルキルスズ化合物は、より低い放射線量で特に改善されたパターニングを提供することが分かっているが、アルキル配位子の混合物の使用は、得られるコーティングのいくつかの特徴を設計してパターニングを容易にすることにより、さらなる改善の可能性を提供する。有機金属前駆体溶液を用いて形成されたコーティングの望ましい特徴は、パターン化金属酸化物コーティングを形成するために大きい放射線吸収および優れた直接パターニングを提供する。有機金属コーティング組成物を構成する金属（例えば、スズ）または金属の組み合わせとは異なる金属汚染が少ない前駆体溶液は、関連の材料およびデバイスにとって金属汚染が不適切であり得る用途のために有用なコーティングの形成を提供する。汚染物質が少ない前駆体溶液の形成のために適切な加工技術が記載されている。前駆体溶液は、適切な技術を用いてコーティングすることができる。放射線パターニングおよび潜像の現像は、高度の解像度および低ライン幅ラフネスで、非常に小さいパターンフィーチャを有する画像を達成ように実施することができる。
【００１５】
放射線への曝露は照射された有機金属コーティング材料の組成を変化させ、アルキル配位子により画定された構造を破壊し、環境水分などの任意の源からの水分によるさらなる凝縮および反応を可能にする。これらの化学変化に基づいて、適切な現像剤組成物の選択によって膜の照射部分と非照射部分との間で溶解速度が実質的に異なることができ、いくつかの実施形態では、同じコーティングを用いてネガ型パターニングまたはポジ型パターニングのいずれかが容易になる。ネガティブパターニングでは、放射線への曝露およびそれに続く潜在的な凝縮により、照射されたコーティング材料は、有機溶媒ベースの現像剤組成物による除去に対して、非照射コーティング材料よりも耐性である材料に転換される。ポジティブパターニングでは、曝露は、曝露されたコーティング材料が水性溶媒または他の十分に極性の溶媒によって選択的に除去され得るように、曝露されたコーティング材料の極性を十分に変化させる（例えば、極性を増大させる）。コーティング材料の少なくとも一部の選択的な除去は、コーティングの領域が除去されて下側の基板が露出されたパターンを残すことができる。照射に続いてコーティングを現像した後、パターン化酸化物材料は、優れたパターン解像度を有するデバイス形成における加工を容易にするために使用することができる。コーティング材料は、極紫外線、紫外線および／または電子ビームなどの選択された放射線に感受性であるように設計され得る。さらに、前駆体溶液は、商

品流通のために適切な貯蔵期間を有し、安定であるように配合され得る。

【００１６】

金属イオンは一般的に、有機配位子に加えて、１つまたは複数のオキソ配位子（すなわち、Ｍ－Ｏ）および／またはヒドロキソ配位子（すなわち、Ｍ－Ｏ－Ｈ）にもさらに結合される。アルキル配位子およびオキソ／ヒドロキソ配位子は、金属酸化物への凝縮プロセス対する著しい制御を提供することによって、前駆体溶液および対応するコーティングに望ましい特徴を提供し、著しい加工、パターニング、およびコーティングの利点が得られる。コーティング溶液中の有機溶媒の使用は溶液の安定性を支持するが、非水溶液に基づいた加工は、非曝露領域に対して曝露領域の溶解度が変化しているために、ポジ型パターニングおよびネガ型パターニングの両方について、優れた現像率コントラストを有する潜像の形成の後に得られたコーティングを選択的に現像する能力を保持する。アルキル安定化金属イオンが溶解された望ましい前駆体溶液は、微細構造の形成を可能にするために、エッチング耐性に関して高い放射線感受性および優れたコントラストを有し得るコーティングを形成するために便利な溶液ベースの付着を提供する。前駆体組成物の設計は、特定の放射線の種類および／またはエネルギー／波長に対して高い感受性を有するコーティング組成物の形成を提供し得る。

【００１７】

前駆体有機金属組成物の配位子構造は、前駆体溶液の観察される望ましい安定性と、放射線パターニング機能とを提供すると考えられる。特に、放射線の吸収は、金属と有機配位子との間の結合の破壊を提供して、被覆材料の照射部分および非照射部分において組成物の差別化を生じることができると考えられる。この差別化は、現像前、現像後、またはその両方において、曝露された膜を適切に加工することによってさらに増幅され得る。従って、改善された前駆体溶液を形成するための組成の変更は、画像の現像の改善も提供する。特に、照射されたコーティング材料は、現像剤に対する調節可能な応答を有する安定した無機金属酸化物材料をもたらし得る。

【００１８】

ポジ型またはネガ型画像のいずれかを現像し得る適切な現像剤の選択によって、現像剤に対する調節可能な応答を有する安定した無機金属酸化物材料をもたらし得る。いくつかの実施形態では、適切な現像剤には、例えば、２．３８％ＴＭＡＨ（すなわち、半導体業界標準）が含まれる。コーティング層は、現像後にコーティング材料が残ることが意図される領域からコーティング材料を除去することによる現像中のパターン損失を伴わずに薄くされることが可能である。従来の有機レジストと比較して、本明細書に記載される材料は、商業的に関連する機能層に対する多数のエッチング化学に対して極めて高い耐性を有する。これは、本来ならばマスク機能に関してパターン化有機レジストを補足するために使用され得る中間の犠牲的無機パターン転写層を回避することによって、プロセスの簡素化を可能にする。また、コーティング材料は、便利なダブルパターニングを提供することができる。具体的には、熱処理の後、コーティング材料のパターン化部分は、さらなる前駆体溶液を含む多数の組成物との接触に関して安定である。従って、既に付着されたハードマスクまたはレジストコーティング材料を除去することなく、多重パターニングが実施され得る。

【００１９】

前駆体溶液は、多核金属オキソ／ヒドロキソカチオンおよびアルキル配位子を含む。オキソ／ヒドロキソ配位子は、ハライド、アミド、またはアルキニド配位子を有する対応する化合物の加水分解により導入することができる。金属亜酸化物カチオンともいわれる金属オキソ／ヒドロキソカチオンは、１つまたは複数の金属原子および共有結合した酸素原子を有する多原子カチオンである。過酸化物ベースの配位子を有する金属亜酸化物カチオンは、参照によって本明細書中に援用される「Ｐａｔｔｅｒｎｅｄ Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ Ｌａｙｅｒｓ，Ｒａｄｉａｔｉｏｎ Ｂａｓｅｄ Ｐａｔｔｅｒｎｉｎｇ Ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎｓ ａｎｄ Ｃｏｒｒｅｓｐｏｎｄｉｎｇ Ｍｅｔｈｏｄｓ（パターン化無機層、放射線ベースのパターニング組成物および対応する方法）」という表題の米国特許

第８，４１５，０００号明細書（Ｓｔｏｗｅｒｓら）（’０００号特許）に記載されている。金属亜酸化物または金属水酸化物の水溶液は、ゲル化および／または沈殿に関して不安定な傾向があり得る。特に、溶液は溶媒が除去されると不安定であり、金属カチオンによりオキソ－水酸化物ネットワークを形成し得る。過酸化物などの放射線感受性配位子をこのような溶液中に取り込むと安定性を改善することができるが、ネットワーク形成に関連するバックグラウンドの不安定性は持続し得る。任意の制御されないネットワーク形成は、照射とは無関係に現像率決定経路を提供することによって、被覆材料の放射線感受性および／または現像率コントラストを効果的に低減する。アルキル配位子の放射線感受性配位子としての使用は、改善された前駆体溶液安定性を提供し、非常に微細な構造を形成するために大きい放射線吸収および優れたコントラストも提供することが分かった。

【００２０】

本明細書に記載されるように、ｔｅｒｔ－ブチルまたはイソプロピルなどの分枝状アルキル配位子の使用は、非分枝状アルキル配位子に対して改善されたパターニング性能を示すことが分かった。分枝状アルキル基の使用は望ましいパターニング性能を提供することが分かったが、いくつかの実施形態では、分枝状および／または非分枝状アルキル基へのＳｎ－Ｃ結合を有する、特に少なくとも１つの分枝状アルキル基を有するアルキルスズ化合物の適切な混合物を配合して、ナノリソグラフィーパターニング性能をさらに改善することができる。アルキル配位子構造の混合物により提供される付加的な柔軟性は、単一の配位子構造内では到達できない多数の組成物特性：例えば、安定性、溶解度、放射線感受性、サイズなどの選択を可能にすると考えられる。従って、別個のアルキル配位子を有する金属イオン混合物の前駆体組成物中の配合物は、後続の実施例で実証される望ましいパターニング線量およびライン幅ラフネス値を含む様々な性能パラメータの改善の基盤を提供し得る。

【００２１】

放射線レジストコーティングのための有機金属化合物の使用は、参照によって本明細書中に援用される「Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃ Ｓｏｌｕｔｉｏｎ Ｂａｓｅｄ Ｈｉｇｈ Ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ Ｐａｔｔｅｒｎｉｎｇ Ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎｓ（有機金属溶液に基づいた高解像度パターニング組成物）」という表題の米国特許出願公開第２０１５／００５６５４２号明細書（Ｍｅｙｅｒｓら）（「’５４２号出願」）において一般的に記載されている。’５４２号出願では、放射線感受性パターニング層の形成のためのｎ－ブチルＳｎＯＯＨおよびジビニルＳｎ（ＯＨ）$_2$組成物が例示され、スズ、インジウム、アンチモンまたはこれらの組み合わせを有する化合物を含むアルキル配位子の望ましさが記載されている。これらの一般的な組成物は、本明細書に記載される適切な実施形態に関連する。スズに結合され、スズ結合炭素において分枝した（α－炭素分枝）、ｔｅｒｔ－ブチル、イソプロピル、またはｔｅｒｔ－アミル（１，１－ジメチルプロピル）などの分枝状アルキル配位子は、非分枝状配位子を含有するものよりも低い放射線量による放射線パターニングレジストとして効果的に使用可能であることが発見された。同様に、２－ブチル、シクロヘキシル、シクロペンチル、シクロブチル、シクロプロピル、１－アダマンチル、および２－アダマンチルを含む、α－炭素で分枝した他のアルキルおよびシクロアルキル配位子が考慮され、本明細書に記載されるアルキル配位子を有する化合物の混合物と共に、本開示の範囲内に含まれる。言い換えると、分枝状有機配位子を有するレジストは、第２級または第３級炭素原子によってＳｎ原子に結合したアルキルまたはシクロアルキル配位子、$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、０＜ｘ＜３であり、Ｒは３～３１個の炭素原子を有する第２級または第３級アルキル基またはシクロアルキル基である）を含有する。あるいは、この組成物は$R_1R_2R_3CSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（０＜ｘ＜３）で表すことができ、式中、$R_1$および$R_2$は独立して１～１０個の炭素原子を有するアルキル基であり、R_3は水素、または１～１０個の炭素原子を有するアルキル基であり、ここで、R_1、R_2は環状炭素鎖を形成することができると共に、R_3も任意選択的に環状炭素構造中に含まれ、環状構造の場合、炭素原子の範囲は相加的である。当業者は、R_1、R_2およびR_3の順序が本質的に任意であり、従って、異

なる化合物中の基の比較は任意の並べ換えを考慮に入れることができ、化合物または関連する化合物の比較を変化させないことを認識するであろう。同じ概念で、この式は単一のHとR_3との関連を指示するので、HをR_3ではなくR_1またはR_2に任意で割り当てることにより化合物はこの式の範囲を回避しない。理論により制限されることは望まないが、これらの分枝状アルキル配位子の構造は曝露の間にＳｎ－Ｃ結合の開裂を促進し、それにより放射線に対するレジストの感受性が増大されると考えられる。

【００２２】

この促進は、関連の第１級アルキル部分に対して増大された第２級および第３級アルキルラジカルまたはカルボカチオン中間体の安定性に起因し得る。Ｓｎ－Ｃ放射線分解の研究において直接立証されていないが、同様の特性は、一覧にされたＣ－Ｈ結合－解離エネルギーにおいて明白である。従って、本明細書に記載される改善された組成物は、低ライン幅ラフネスを有する高解像度パターンを達成するために、より少ない放射線加工による著しい商業的利点を提供する。低ライン幅ラフネスを有する高解像度パターンは、従って、上記の’０００号特許に記載されるような過酸化物ベースの配位子を有する金属酸化物ベースのフォトレジストで達成される同様の優れた解像度および低ライン幅ラフネスと比べて、加工の改善のためにより低い放射線量を用いて達成することができる。

【００２３】

新しい前駆体溶液は、過酸化物ベースの配位子を有する無機レジスト材料と比べて、改善された安定性ならびにネットワーク形成および沈殿の制御を備えて配合されている。この場合に放射線感受性であるという配位子の特徴付けは、放射線の吸収の後の金属－配位子結合の不安定性を指し、従って、材料の化学変化を引き起こすために放射線を使用することができる。特に、アルキル配位子は前駆体溶液を安定化するが、材料の加工に対する制御も提供し、金属イオンに対するアルキル配位子の比率の選択は、溶液および得られるコーティングの特性を制御するように調整され得る。

【００２４】

異なるアルキル配位子を有する混合物を含む前駆体組成物は、異なる有機配位子を有する２つのアルキルースズ化合物、異なる有機配位子を有する３つのアルキルースズ化合物、または異なるアルキル配位子を有する４つ以上のアルキルースズ化合物の混合物を含むことができる。一般的に、２成分または３成分混合物の場合、混合物は、別個のアルキル配位子を有する少なくとも約８モルパーセントの各成分を含み、いくつかの実施形態では少なくとも約１２モルパーセント、さらなる実施形態では少なくとも約２５モルパーセントの、別個のアルキル配位子を有する各成分を含む。当業者は、上記の明確な範囲内の混合物成分の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

【００２５】

アルキル配位子、特に分枝状アルキル配位子は、曝露のない状態では、凝縮に関して金属カチオンを安定化する。特に、アルキルベースの配位子の濃度が適切な場合、凝縮金属酸化物または金属水酸化物および関連の凝集体の意図されない形成は、仮に室温で自然に生じるとしても、非常にゆっくりである。この安定化特性の発見に基づいて、コーティングを形成するために便利な加工を保持しながら、良好な貯蔵安定性を有する高濃度の放射線感受性配位子を用いて、溶液を形成することができる。吸収された放射線からのエネルギーは、金属－アルキル配位子結合を破壊し得る。これらの結合が破壊されると、対応する凝縮に関する安定化が低減または喪失され、恐らく一過性の中間体として、不飽和価電子状態を有する反応性金属中心が形成され得るが、理論により制限されることは望まない。組成物は、大気中または別に供給されるH_2Oとの反応、Ｍ－－ＯＨの形成によって、または凝縮してＭ－－Ｏ－－Ｍ結合を形成することによってさらに変化し得る（ここで、Ｍは金属原子を表す）。従って、放射線によって化学変化を制御することができる。高放射線感受性配位子濃度を有する組成物は、意図されない自然加水分解、凝縮、および凝集の回避に関して非常に安定であり得る。

【００２６】

金属イオンに対するオキソ／ヒドロキソ配位子に関して、これらの配位子は、加水分解による処理の間に形成され得る。いくつかの実施形態では、加水分解は、塩基性水溶液中のハロゲン化物配位子の置換または水中のアミド配位子（－NR_1R_2）の置換と、それに続く、沈殿した加水分解物の回収および／または有機溶媒への移動を含み得る。付加的または代替的な実施形態では、加水分解性配位子は、コーティングおよびベーキング中に前駆体と反応する大気中の水分から得られるヒドロキソ配位子によって置換され得る。本明細書に記載されるように、低金属汚染の合成手法は、適切な代替の加水分解手法および高純度のアルキルスズ前駆体を用いて達成することができる。３つのこのような手法は実施例に記載されている：水に反応性のアルキルスズ化合物を利用し、周囲大気から加水分解のための水を入手する、または有機溶媒中で加水分解を実現するために制御された量の精製水を添加する、またはアルキルスズハロゲン化物に合わせて金属カチオンを含まない塩基を使用する。水系または非水系の酸または塩基による加水分解に感受性の１つまたは複数の代替配位子は、反応性、合成の容易さ、毒性、及び他の因子などのプロセスおよび合成の考察に依存して、他の実施形態で使用され得る。一般に、適切な加水分解性配位子（$RSnX_3$中のＸ）は、アルキニドＲＣ≡Ｃ$^-$、アルコキシドＲＯ$^-$、アジドN_3^-、カルボキシレートＲＣＯＯ$^-$、ハライドおよびジアルキルアミドを含むことができる。

【００２７】

特定の合成手順を採用することにより、金属汚染の非常に少ない前駆体アルキルスズ酸化水酸化物化合物を配合することができる。特に、非スズ金属は、通常、１重量百万分率（ｐｐｍ）以下まで低減することができ、アルカリ金属およびアルカリ土類金属は、約１００重量十億分率（ｐｐｂ）以下まで低減することができる。化合物の溶液は、それに応じて形成され得る。得られるコーティングは、下側の基板、隣接層、デバイス、およびプロセス手段に提供する金属汚染リスクを低くすることができる。低金属汚染は、特定の金属汚染、例えばアルカリ金属汚染が望ましくない用途に対してレジスト組成物の有用性を提供することができる。

【００２８】

金属汚染物質の少ない前駆体の形成を可能にする処理手法は、金属汚染物質を組成物中に導入する塩基（例えば、ＮａＯＨ）などの反応物の使用を回避する。低金属汚染を提供することができる代替塩基には、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウムおよび他の水酸化第４級アンモニウムが含まれる。また、大気中から提供される水または制御された量で添加された水を含む有機溶媒中の加水分解の場合は水を直接使用することができる。半導体デバイス製造で規定される非常に少ない微量金属レベル（通常、レジスト組成物に対して＜１０ｐｐｂ）を仮定すると、わずかでも金属汚染物質が導入されれば、配合されたアルキルスズ酸化水酸化物レジストから金属汚染物質を適切に除去するための技術は確認されていない。従って、適切に加水分解可能な配位子、例えば、ハライドまたはアミドは、非スズ金属の実質的な濃度に寄与しない代替の加水分解反応によってオキソ－ヒドロキソ配位子で置換される。加水分解物は、適切な手法、例えば、沈殿、洗浄、ならびに適切な溶媒中での再結晶および／または再溶解などにより、反応副生成物を除去するために精製することができる。

【００２９】

一般に、前駆体コーティング溶液は、約０．１～約２である放射線感受性配位子の金属カチオンに対するモル濃度比を溶液が有するように、十分な放射線感受性アルキル配位子を含むことができる。この範囲内の配位子比は、前駆体安定性および溶解度の制約を受けて、適切な化学量論のSnX_4、$RSnX_3$またはR_2SnX_2前駆体の加水分解によって調製され得る。前駆体溶液から形成されるコーティングは前駆体溶液中のイオンの配位子構造によって影響され、そして乾燥の際に金属のまわりの配位子構造は同等であり得るか、あるいは配位子構造は、コーティングおよび／または乾燥プロセス中に変化され得る。コーティングは、一般に、パターニング機能を可能にするために放射線への曝露にも影響される。一般に、コーティングは、式$(R)_zSnO_{2-z/2-x/2}(OH)_x$（$0<(x+z)<4$）によって表すことができ、式中、Ｒは３～３１個の炭素原子を有す

るアルキル基またはシクロアルキル基であり、アルキル基またはシクロアルキル基は、第２級または第３級炭素原子においてスズに結合されている。非照射コーティングでは、ｚの値はコーティング溶液の値と同一であるかまたはそれに近い値であり得るが、照射コーティングは通常、より低いｚ値を有し、例えばパターニング後などのさらなる加熱および／または照射によってほぼ０に近接し得る。特に、アルキル配位子濃度は、前駆体の安定性と、有機溶媒（一般には、極性有機溶媒）で形成された溶液によるネットワーク形成の制御とにおいて驚くほどに大きい改善を提供する。理論により制限されることは望まないが、適切な範囲の放射線感受性の低極性配位子濃度は、対応するオキソ－配位子および／またはヒドロキソ－配位子を有する金属カチオンの意図されない凝縮および凝集を明らかに低減し、溶液を安定化させる。従って、前駆体コーティング溶液は、さらに撹拌することなく少なくとも１週間、恐らくは著しくより長い（例えば、一ヶ月を超える）期間、固体の沈降に対して安定であり得る。長い安定時間のために、アルキルスズ酸化水酸化物前駆体は、潜在的な商業利用に関する多用途性を増大させた。全体のモル濃度は、所望の安定性レベルと一致して得られる所望のコーティング厚さおよび所望のコーティング特性を達成するように選択することができる。

【００３０】

アルキル配位子を有する多原子金属オキソ／ヒドロキソカチオンは、所望の放射線吸収を達成するように選択することができる。特に、スズベースのコーティング材料は、１９３ｎｍ波長の遠紫外線および１３．５ｎｍ波長の極紫外線の良好な吸収を示す。表１には、モノブチルスズ酸化物水和物から形成されて１００℃でベーキングされたコーティング材料の選択された波長における光学定数（ｎ＝屈折率およびｋ＝吸光係数）が記載される。

【００３１】

【表１】

表１

波長 (nm)	n	k
193	1.75	0.211
248	1.79	0.0389
365	1.63	0
405	1.62	0
436	1.61	0

【００３２】

パターニングのために一般的に使用される高い放射線吸収を同様に提供するために、前駆体溶液中にＳｎ、ＩｎおよびＳｂ金属を含むことが望ましいが、特性、特に放射線吸収を調整するために、これらの金属は他の金属と組み合わせることができる。Ｈｆは電子ビーム材料および極紫外線放射の良好な吸収を提供し、ＩｎおよびＳｂは、１３．５ｎｍにおける極紫外線の強力な吸収を提供する。例えば、Ｔｉ、Ｖ、Ｍｏ、もしくはＷ、またはこれらの組み合わせを含む１つまたは複数の金属組成物を前駆体溶液に添加して、吸収端がより長い波長に移動したコーティング材料を形成し、例えば、２４８ｎｍ波長の紫外線に対する感受性を提供することができる。これらの他の金属イオンはアルキル配位子を伴っていてもいなくてもよく、本明細書に記載される前駆体組成物で使用するためのアルキル配位子を伴わない金属イオンの適切な塩には、例えば、コーティング前駆体溶液の溶媒に可溶性である有機または無機塩、アミド、アルコキシドなどが含まれ得る。金属汚染物質の決定に関して、明らかに特別に添加された機能性金属は汚染物質とは考えられず、これらの金属は、通常１００重量ｐｐｍを超えるレベルで前駆体溶液中に存在することにより確認することができ、このような金属は、特定の用途のために望ましくない汚染を回避

するように選択され得る。

【００３３】

一般に、所望の加水分解物は有機溶媒（例えば、アルコール、エステルまたはこれらの組み合わせ）中に溶解されて、前駆体溶液を形成することができる。コーティング溶液中の種の濃度は、溶液の所望の物理特性を達成するように選択され得る。特に、より低い濃度は、全体的に、合理的なコーティングパラメータを用いてより薄いコーティングを達成することができるスピンコーティングなどの特定のコーティング手法のために望ましい溶液の特性をもたらし得る。超微細なパターニングを達成するため、および材料コストを低減するためにより薄いコーティングを使用することが望ましいことがある。一般に、濃度は、選択されたコーティング手法のために適切であるように選択することができる。コーティング特性はさらに以下に記載される。

【００３４】

前駆体溶液は、一般的に、以下にさらに記載される任意の合理的なコーティングまたは印刷技術によって付着され得る。コーティングは一般に乾燥され、そして熱が加えられて、照射の前にコーティングを安定化または部分的に凝縮させることができる。一般に、コーティングは薄く、例えば、１０ミクロン未満の平均厚さを有し、非常に小さいフィーチャをパターン化するために非常に薄いサブミクロンのコーティング、例えば、約１００ナノメートル（ｎｍ）以下のコーティングが望ましいこともある。高解像度パターンを形成するために、放射線感受性有機組成物を使用してパターンを導入することができ、組成物の一部分が現像／エッチングに対して耐性であるように処理されて、選択的な材料除去を使用して選択されたパターンを導入することができるので、組成物はレジストと呼ぶことができる。乾燥されたコーティングは選択されたパターンまたはパターンのネガティブ部分を用いて適切な放射線、例えば、極紫外線、電子ビームまたは紫外線にさらされ、現像剤耐性領域および現像剤溶解性領域を有する潜像を形成することができる。適切な放射線への曝露の後、かつ現像の前に、コーティングを加熱、または他の方法で反応させて、潜像を非照射領域とさらに差別化することができる。潜像は現像剤と接触されて、物理的な画像、すなわちパターン化コーティングを形成する。パターン化コーティングをさらに加熱して、表面のパターン化された残存コーティングを安定化させることができる。パターン化コーティングは、パターンに従ってさらなる加工、例えば、基板のエッチングおよび／または付加的な材料の付着を実施するために物理的なマスクとして使用することができる。パターン化レジストを要望通りに使用した後、加工の適切な時点で残りのパターン化コーティングを除去することができるが、パターン化コーティングは、最終構造に組み込むことも可能である。非常に微細なフィーチャは、本明細書に記載されるパターニング組成物により効果的に達成され得る。

【００３５】

いくつかの実施形態では、得られたパターン化材料は、無機金属酸化物材料への少なくともいくらかの凝縮による適切な安定化の後、最終デバイスのコンポーネントとして構造内に組み込むことができる。例えば安定した誘電層としてパターン化無機コーティング材料が構造内に組み込まれると、放射線による材料の直接パターニングの使用により加工手順の多数のステップを除外することができる。一般に、短い波長の電磁放射線および／または電子ビームを用いて曝露された薄い無機コーティング材料を用いて非常に高解像度の構造が形成され得ること、そして改善されたパターン化構造の形成のためにライン幅ラフネスが非常に低レベルまで低減され得ることが見出された。

【００３６】

より大きい安定性を有する精製前駆体溶液は、基板の放射線曝露部分と非曝露部分との間のより大きい現像率コントラストの可能性を有するコーティング材料も提供し、これは、驚くことに、ポジ型パターニングまたはネガ型パターニングのどちらを用いても同時に達成することができる。具体的には、照射コーティング材料または非照射コーティング材料は、適切な現像剤組成物によって比較的より容易に溶解され得る。従って、改善された組成物および対応する材料を用いて、適切な現像剤の選択により、ポジ型またはネガ型画

像形成を達成することができる。同時に、隣接する素子間の適切な絶縁、一般には電気的絶縁と共に、隣接する素子間でピッチは非常に小さくされ得る。照射コーティング組成物はその後の現像／エッチングプロセスに対して非常に感受性であることが可能であり、その結果、コーティング組成物は、基板の表面に照射パターニング組成物の適切な部分を残しながらコーティング組成物を選択的できれいに除去することに関して現像プロセスの効力を損なうことなく非常に薄くされ得る。現像剤に対する曝露時間を短くできることは、さらに、コーティングのパターン化部分に損傷を与えることなく薄いコーティングを使用することと一致する。

【００３７】

集積電子デバイスなどの形成は、一般的に、構造内に個々の素子またはコンポーネントを形成するために材料のパターニングを含む。このパターニングは、鉛直および／または水平方向に互いに相互作用をして所望の機能性を誘発する積み重ねられた層の選択された部分を覆う異なる組成物を含むことができる。種々の材料は、選択されたドーパントを有し得る半導体、誘電体、導電体および／または他のタイプの材料を含むことができる。本明細書に記載される放射線感受性有機金属組成物は、デバイス内に所望の無機材料構造を直接形成するために、そして／あるいは有機レジストの代替である放射線パターニング可能な無機レジストとして使用することができる。いずれの場合も、著しい加工の改善を利用することができ、そしてパターン化材料の構造も改善され得る。

【００３８】

前駆体溶液

レジストコーティングを形成するための前駆体溶液は、一般的に、溶媒（一般的には、有機溶媒）中に適切なアルキル安定化配位子を有するスズカチオンを含む。前駆体溶液および最終的なレジストコーティングは金属酸化物化学に基づいており、アルキル配位子を有する金属ポリカチオンの有機溶液は、良好なレジスト特性を有する安定した溶液を提供する。分枝状アルキル配位子は特に改善されたパターニング能力を提供する。

【００３９】

配位子は放射線感受性を提供し、配位子の特定の選択は放射線感受性に影響し得る。また、前駆体溶液は、金属カチオンおよび関連する配位子の選択に基づいて、選択された放射線に対して所望のレベルの放射線吸収を達成するように設計することができる。溶液中の配位子安定化金属カチオンの濃度は、特定の付着手法（例えば、スピンコーティングなど）のために適切な溶液特性を提供するように選択され得る。前駆体溶液は非常に高レベルの安定性を達成するように配合されており、従って、前駆体溶液は商品のために適切な貯蔵寿命を有する。以下のセクションに記載されるように、前駆体溶液は基板表面に塗布され、乾燥され、さらに処理されて、効果的な放射線レジストを形成することができる。前駆体溶液は、少なくとも部分的に溶媒が除去されたときにコーティング組成物を形成し、最終的に、照射および／または熱処理、プラズマへの曝露、または同様の処理の際に酸化スズが大半を占める無機固体を形成するように設計される。

【００４０】

前駆体溶液は、一般的に、１つまたは複数のスズカチオンを含む。水溶液中で、金属カチオンは水分子との相互作用のために水和されており、加水分解が生じて酸素原子を金属イオンに結合させ、水酸化物配位子またはオキソ結合を形成することができ、対応して水素イオンが放出される。相互作用の性質は一般的にｐＨ依存性である。水溶液中で付加的な加水分解が生じるにつれて、溶液は、金属酸化物の沈殿に関して、またはゲル化に関して不安定になり得る。最終的に酸化物材料を形成することが望ましいが、この進行は、アルキル配位子安定化金属カチオンを含む有機溶媒に基づいた前駆体溶液を用いてより良く制御され得る。水蒸気を含む大気に対して配置されると、溶媒は、溶媒と接触する水の分圧と平衡にあるいくらかの溶解した水を含むことができ、実施例により、溶解水を使用して加水分解性配位子の制御された加水分解をもたらすことが実証される。アルキル安定化配位子および有機溶媒に基づいた前駆体溶液では、酸化物への進行は、まず溶液を処理してコーティング材料にし、そして有機配位子を有する最終的な金属酸化物組成物にするた

めの手順の一部として制御され得る。本明細書に記載されるように、アルキル配位子、特に分枝状アルキル配位子および／またはアルキル配位子の組み合わせは、効果的な放射線レジスト組成物への溶液の処理に対する著しい制御を提供するために使用することができる。

【００４１】

一般的に、前駆体化合物は、式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（$0<x<3$）で表すことができ、式中、Ｒは線状または分枝状（すなわち、金属結合炭素原子において第２級または第３級である）アルキル基である。Ｒは一般的に１～３１個の炭素原子を有し、分枝の実施形態では３～３１個の炭素原子である。特に、化合物が別の表現で$R_1R_2R_3CSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（$0<x<3$）により表すことができる場合に枝状アルキル配位子が望ましく、ここで、R_1およびR_2は独立して、１～１０個の炭素原子を有するアルキル基であり、R_3は、水素または１～１０個の炭素原子を有するアルキル基である。いくつかの実施形態では、R_1およびR_2は環状アルキル部分を形成することができ、R_3も環状部分の他の基と連結し得る。また前駆体溶液は、異なるアルキル配位子を有する組成物のブレンドを含むこともできる。例示される分枝状アルキル配位子としては、イソプロピル（R_1およびR_2がメチル、R_3が水素である）、ｔｅｒｔ－ブチル（R_1、R_2およびR_3がメチルである）、ｓｅｃ－ブチル（R_1がメチル、R_2が－ＣＨＣＨ$_3$、R_3が水素である）およびｔｅｒｔ－アミル（R_1およびR_2がメチル、R_3が－ＣＨＣＨ$_3$である）が挙げられる。環状アルキル配位子を用いる予備実験は、期待できる結果を示した。適切な環状基の例としては、例えば、１－アダマンチル（第３級炭素において金属に結合した－Ｃ（ＣＨ$_2$）$_3$（ＣＨ）$_3$（ＣＨ$_2$）$_3$またはトリシクロ（３．３．１．１３，７）デカン）、および２－アダマンチル（第２級炭素において金属に結合した－ＣＨ（ＣＨ）$_2$（ＣＨ$_2$）$_4$（ＣＨ）$_2$（ＣＨ$_2$）またはトリシクロ（３．３．１．１３，７）デカン）が挙げられる。従って、金属カチオンの溶液はさらなる処理の準備ができている。特に、前駆体溶液の添加成分として、溶液をさらに酸化スズ組成物に向けて準備可能にする多核スズオキソ／ヒドロキソカチオンを使用することが望ましいことがある。一般に、前駆体溶液は約０．０１Ｍ～約１．４Ｍの金属多核オキソ／ヒドロキソカチオンを含み、さらなる実施形態では、約０．０５Ｍ～約１．２Ｍ、付加的な実施形態では約０．１Ｍ～約１．０Ｍの金属多核オキソ／ヒドロキソカチオンを含む。当業者は、上記の明確な範囲内のスズ多核オキソ／ヒドロキソカチオンの付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

【００４２】

異なる有機配位子を有する混合物を含む前駆体組成物は、異なるアルキル配位子を有する２つのアルキルースズ化合物、異なるアルキル配位子を有する３つのアルキルースズ化合物、または異なるアルキル配位子を有する４つ以上のアルキルースズ化合物の混合物を含むことができる。一般的に、２成分または３成分混合物の場合、混合物は、別個のアリル（ａｌｌｙｌ）配位子を有する少なくとも約８モルパーセントの各成分を含み、いくつかの実施形態では少なくとも約１２モルパーセント、さらなる実施形態では少なくとも約２５モルパーセントの、別個のアルキル配位子を有する各成分を含む。当業者は、上記の明確な範囲内の混合物成分の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

【００４３】

金属は、一般的に、放射線の吸収に著しく影響する。スズは１３．５ｎｍの極紫外線の強力な吸収を提供する。アルキル配位子との組み合わせで、カチオンは１９３ｎｍ波長の紫外線の良好な吸収も提供する。またスズは電子ビーム放射線の良好な吸収も提供する。吸収されるエネルギーは金属－有機物の相互作用によって調節され、これは、金属－配位子の断裂および材料特性に対する所望の制御をもたらし得る。

【００４４】

アルキル配位子は、加水分解物の意図されない自然凝縮および凝集に関して組成物を安定化する。特に、アルキル配位子の相対濃度が高いと、凝縮金属酸化物または金属水酸化

物の形成は、仮に凝縮が室温で自然に生じるとしても、非常にゆっくりである。この安定化特性の発見に基づいて、コーティングを形成するために便利な加工を保持しながら、良好な貯蔵安定性を有する高濃度の放射線感受性配位子を用いて加水分解物溶液を形成することができる。放射線感受性配位子は、スズ－炭素結合を形成するアルキル部分を含む。吸収された放射線からのエネルギーは、スズーアルキル配位子結合を破壊し得る。これらの結合が破壊されると、対応する凝縮に関する安定化が低減または喪失される。組成物は、Ｍ－－ＯＨの形成によって、または凝縮してＭ－－Ｏ－－Ｍ結合を形成することによって変化し得る（ここで、Ｍは金属原子を表す）。従って、放射線によって化学変化を制御することができる。高放射線感受性配位子濃度を有する組成物は、水酸化物および凝縮の自発形成の回避に関して非常に安定であり得る。

【００４５】

所望の配位子構造を有する一部の適切な金属組成物は、Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ（ＭＡ，ＵＳＡ）およびＴＣＩ　Ａｍｅｒｉｃａ（ＯＲ，ＵＳＡ）（以下の実施例を参照）などの商業的供給源から購入することができ、他の金属－配位子組成物は以下に記載されるように合成され得る。金属汚染物質が少ない前駆体組成物は、本明細書に記載される方法を用いて合成される。

【００４６】

一般に、アルキル配位子は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、および分枝状アルキルであり得る。適切な分枝状アルキル配位子は、例えば、イソプロピル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｔｅｒｔ－アミル、２－ブチル、シクロヘキシル、シクロペンチル、シクロブチル、シクロプロピル、１－アダマンチルまたは２－アダマンチルであり得る。分枝状アルキル配位子を用いて、改善されたパターニング結果が得られた。しかし、提供される実施例に示されるように複数のアルキル配位子をブレンドすることにより、本明細書中の教示から、異なる配位子が付与する別個に有利なパターニング特性（例えば、線量およびライン幅ラフネスなど）を得ることができるので、混合アルキル配位子の使用によって配位子選択のより十分な利点が達成された。

【００４７】

放射線硬化線量は、それぞれの個々の前駆体化合物の放射線量に基づいて、異なるアルキル配位子を有する前駆体化合物の混合物に対してほぼ直線的に比例し得ることが見出された。分枝状アルキル配位子と共に使用可能な放射線量がより低いために、一般的に、混合物は少なくとも１つの分枝状有機配位子を含むことが望ましい。しかしながらそれに応じて、異なる有機配位子を有する前駆体化合物の混合物によりライン幅ラフネスが改善され得ることが発見された。理論により制限されることは望まないが、混合組成物について観察される改善されたライン幅ラフネス値は、パターンのコントラストを著しく低下させることなく混合組成物のエッチングが促進されることに起因し得ることが可能である。これに関連して、観察は、分枝状または非分枝状アルキルを有する有機スズ化合物の組み合わせを含有する混合組成物にまで及ぶことができる。

【００４８】

本明細書に記載されるように、金属汚染の低減を提供する処理手法が開発された。従って、非常に低レベルの非スズ金属を有する前駆体溶液を配合することができる。一般に、非スズ金属濃度は全て、約１重量百万分率（ｐｐｍ）以下の値まで、さらなる実施形態では約２００重量十億分率（ｐｐｂ）以下、付加的な実施形態では約５０ｐｐｂ以下、他の実施形態では約１０ｐｐｂ以下の値まで個々に低減され得る。いくつかの実施形態では、他の金属元素を添加して処理に影響を与えることが望ましいこともあり、通常、これらは少なくとも約１重量パーセントのレベル、いくつかの実施形態では少なくとも約２重量パーセントのレベルで確認することができ、従って適切な場合には、金属汚染物質とは区別することができる。低減すべき金属汚染物質としては、特に、アルカリ金属およびアルカリ土類金属、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｏ、Ｍｎ、およびＮｉが挙げられる。当業者は、上記の明確なレベルの範囲内の金属レベルの付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

Entegris, EX1004, p. 52

【００４９】
有機スズ酸化水酸化物組成物を形成するための処理は、これまで、かなりの非スズ金属汚染物質（例えば、水酸化ナトリウム塩基からのナトリウムなど）を導入する反応物の使用を含んでいた。本明細書に記載される代替の合成方法は、市販されていることが知られていない化合物および対応する金属汚染物質を有し得る市販の化合物を含む、線状または分枝状アルキル配位子を有する加水分解物を調製するために使用することができる。ナトリウムを十分に低いレベルまで除去する方法は見出されていないので、代替の合成技術が開発された。従って、金属汚染の著しい低減を可能にする代替プロセスが開発された。特に、有機スズ加水分解物を形成するために塩基の添加を必要としない高純度の水反応性前駆体化合物が使用され得る。加水分解物の合成は非水性溶媒中で、あるいは生成化合物が即座に沈殿する水性溶媒を用いて実施することができる。いくつかの実施形態では、水は、加水分解性配位子を加水分解して所望のアルキルスズ酸化水酸化物化合物を形成するためにちょうど十分な量で導入することができる。

【００５０】
金属イオンに対するオキソ／ヒドロキソ配位子に関して、これらの配位子は、加水分解による処理の間に形成され得る。いくつかの実施形態では、加水分解は、加水分解性配位子を置換して、オキソ（Ｏ）および／またはヒドロキソ（－ＯＨ）配位子を形成することを含み得る。例えば、ハロゲン化物配位子は、塩基性水溶液中で加水分解し、その後有機溶媒に移すことができる。しかしながら、金属汚染の少ない前駆体組成物を製造するために、代替の反応を用いて加水分解を実施するのが望ましいことが見出された。特定の実施例は、以下に提供される。

【００５１】
いくつかの実施形態では、有機安定化配位子および加水分解性配位子を有するスズイオンを含む組成物は有機溶媒中に溶解され、次に塩基性水溶液と接触され、その結果、ヒドロキソ配位子による加水分解性配位子の置換が生じ得る。ヒドロキソ配位子の形成に十分な時間を与えた後、有機液体は水性液体中に溶解しないと仮定して、水溶液を有機相から分離することができる。いくつかの実施形態では、オキソ／ヒドロキソ配位子は、大気水からの加水分解により形成することができる。加水分解性金属イオン組成物は、コーティング材料中でオキソ／ヒドロキソ配位子が直接形成されるように（これは、表面積が大きいために比較的容易であり得る）、大気水分の存在下で加熱され得る。大気水からの加水分解の一例は、以下においても記載されている。付加的または代替的な実施形態では、加水分解を実現するのに十分な水は、加水分解性配位子を有する前駆体化合物と共に有機溶媒中に溶解される。

【００５２】
アルキル配位子および加水分解性配位子を有する前駆体化合物を形成するために、Ｍ－Ｃ結合は、溶液相置換反応において形成することもできる。以下の反応は、Ｓｎ－Ｃ結合を形成するための置換反応の代表的な適切な反応である。

$$nRCl + Sn \rightarrow R_nSnCl_{4-n} + \text{残渣}$$

$$4RMgBr + SnCl_4 \rightarrow R_4Sn + 4MgBrCl$$

$$3SnCl_4 + 4R_3Al \rightarrow 3R_4Sn + 4AlCl_3$$

$$R_4Sn + SnCl_4 \rightarrow 2R_2SnCl_2$$

式中、Ｒはアルキ（ａｌｋｙ）配位子を表す。一般的に、異なる適切なハライドは、上記反応において置換され得る。反応は、反応物が合理的な溶解度を有する適切な有機溶媒中で実行され得る。

【００５３】
金属汚染物質の少ない前駆体溶液の形成方法に関して、反応物は、加水分解性基を有するアルキルスズ化合物からスズ酸化水酸化物化合物を形成するための加水分解反応の間、金属汚染物質の導入を回避するように選択される。実施例では２つの一般的な手法がうまく使用されている。いくつかの実施形態では、加水分解は有機溶媒中で前駆体化合物を用いて実施され、加水分解を実現するのに十分な水が導入される。加水分解性配位子の加水

分解を完了させるのに十分な水は、環境水蒸気から導入することもできるし、または有機溶媒中に注入して混合することもできる。あるいは、加水分解は、金属汚染物質を導入しない形で触媒塩基が導入された水中で実施することもできる。例えば、実施例では、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）水が使用され、これは、半導体産業で使用するために金属汚染が少ない市販のものである。加水分解性配位子は、実施例に記載される加水分解反応に使用される特定の手法に対して適切に選択することができる。

【００５４】

一般に、所望の加水分解化合物は、有機溶媒、例えば、アルコール、エステルまたはこれらの組み合わせに溶解され得る。特に、適切な溶媒には、例えば、芳香族化合物（例えば、キシレン、トルエン）、エーテル（アニソール、テトラヒドロフラン）、エステル（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、酢酸エチル、乳酸エチル）、アルコール（例えば、４－メチル－２－プロパノール、１－ブタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、１－プロパノール）、ケトン（例えば、メチルエチルケトン）の混合物などが含まれる。一般に、有機溶媒の選択は、溶解度パラメータ、揮発度、引火性、毒性、粘度、および他の加工材料との潜在的な化学的相互作用によって影響され得る。溶液の成分を溶解させて混ぜ合わせた後、特にコーティングプロセスの間に、部分的な水和および凝縮の結果として種の特性は変化し得る。溶液の組成が本明細書において言及される場合、錯体配合物は、十分に特徴付けし得ない溶液において金属多核種を生じ得るので、その言及は溶液に添加される成分に対するものである。特定の用途のために、有機溶媒は、約１０℃以上、さらなる実施形態では約２０℃以上、そしてさらなる実施形態では約２５℃以上の引火点と、２０℃において約１０ｋＰａ以下、いくつかの実施形態では約８ｋＰａ以下、そしてさらなる実施形態では約６ｋＰａ以下の蒸気圧とを有することが望ましい。当業者は、上記の明確な範囲内の引火点および蒸気圧の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

【００５５】

一般に、前駆体溶液は、形成される材料の容積に適した適正な混合装置を用いて十分に混合される。適切なろ過を用いて、任意の汚染物質または適切に溶解しない他の成分を除去することができる。いくつかの実施形態では、混ぜ合わせて前駆体溶液を組み合わせから形成することができる別々の溶液を形成することが望ましいこともある。具体的には、以下の：金属多核オキソ／ヒドロキソカチオン、任意の付加的な金属カチオン、および有機配位子のうちの１つまたは複数を含む別々の溶液が形成され得る。多数の金属カチオンが導入される場合、多数の金属カチオンは、同一の溶液および／または別々の溶液中に導入され得る。一般的に、別々の溶液または合わせた溶液は、十分に混合され得る。いくつかの実施形態では、次に、金属カチオン溶液は、有機ベースの配位子が金属カチオンと結合できるように有機ベースの配位子溶液と混合される。得られた溶液は、安定化金属カチオン溶液と呼ぶことができる。いくつかの実施形態では、安定化金属カチオン溶液は安定した配位子形成を提供するために適切な時間反応させられ、配位子形成は、混合金属イオンが導入されるかどうかに関係なく、溶液内のクラスタ形成を含んでいてもそうでなくてもよい。いくつかの実施形態では、溶液の反応または安定化時間は、さらなる加工に先立って、少なくとも約５分間、他の実施形態では少なくとも約１時間、そしてさらなる実施形態では約２時間～約４８時間であり得る。当業者は、安定化期間の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

【００５６】

前駆体溶液中の種の濃度は、溶液の所望の物理特性を達成するように選択され得る。特に、より低い濃度は、全体的に、合理的なコーティングパラメータを用いてより薄いコーティングを達成することができるスピンコーティングなどの特定のコーティング手段のために、溶液の望ましい特性をもたらし得る。超微細なパターニングを達成するため、および材料コストを低減するためにより薄いコーティングを使用することが望ましいことがある。一般に、濃度は、選択されたコーティング手段のために適切であるように選択され得る。コーティング特性はさらに以下に記載される。

【００５７】
前駆体溶液の安定性は、初期溶液に対する変化に関して評価され得る。具体的には、大きいゾル粒子の生成と共に相分離が生じるか、あるいは溶液が所望のパターン形成を実施するその能力を失えば、溶液は安定性を失っている。本明細書に記載される改善された安定化手段に基づいて、溶液は、少なくとも約１週間、さらなる実施形態では少なくとも約２週間、他の実施形態では少なくとも約４週間、さらに混合することなく安定であり得る。当業者は、安定化時間の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。十分な安定化時間を有する溶液を配合することができ、適切な貯蔵期間を有する溶液を商業的に流通させることができる。
【００５８】
コーティング材料
コーティング材料は、選択された基板への前駆体溶液の付着、およびそれに続く加工によって形成される。基板は一般的にコーティング材料が付着され得る表面を示し、そして基板は、表面が最上層に関連している複数の層を含み得る。いくつかの実施形態では、基板表面は、コーティング材料の接着のための表面を作製するために処理することができる。また、必要に応じて表面は清浄化および／または平滑化され得る。適切な基板表面は、任意の合理的な材料を含むことができる。特に興味深いいくつかの基板は、基板の表面にわたっておよび／または層内に、例えば、シリコンウェハ、シリカ基板、例えばセラミック材料のような他の無機材料、ポリマー基板、例えば有機ポリマーなど、これらの複合体、およびこれらの組み合わせを含む。比較的薄い円筒形構造などのウェハが便利であり得るが、任意の合理的な形状の構造を使用することができる。ポリマー基板または非ポリマー構造上にポリマー層を有する基板は、その低コストおよび柔軟性に基づいて、特定の用途のために望ましいことがあり、適切なポリマーは、本明細書に記載されるパターニング可能な材料の加工のために使用され得る比較的低い加工温度に基づいて選択され得る。適切なポリマーは、例えば、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエステル、ポリアルケン、そのコポリマーおよびその混合物を含むことができる。一般に、基板は、特に高解像度用途のために、平坦な表面を有することが望ましい。しかしながら、特定の実施形態では、基板は実質的なトポグラフィを有することがあり、レジストコーティングは、特定のパターニング用途のために、フィーチャを充填または平坦化することが意図される。レジスト材料のこのような機能は、参照によって本明細書中に援用される「Ｐｒｅ－Ｐａｔｔｅｒｎｅｄ　Ｈａｒｄ　Ｍａｓｋ　ｆｏｒ　Ｕｌｔｒａｆａｓｔ　Ｌｉｔｈｏｇｒａｐｈｉｃ　Ｉｍａｇｉｎｇ（超高速リソグラフィイメージングのためのプレパターン化ハードマスク）」という表題の米国特許出願公開第２０１５／０２５３６６７Ａ１号明細書（Ｂｒｉｓｔｏｌら）に記載されている。
【００５９】
一般に、前駆体溶液を基板に供給するために任意の適切なコーティングプロセスが使用され得る。適切なコーティング手段は、例えば、スピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、ナイフエッジコーティング、印刷手段（例えば、インクジェット印刷およびスクリーン印刷）などを含むことができる。これらのコーティング手段のいくつかはコーティングプロセス中にコーティング材料のパターンを形成するが、印刷などから現在得られる解像度は、本明細書に記載される放射線ベースのパターニングから得られるよりも著しく低いレベルの解像度を有する。コーティングプロセスに対するより大きい制御を提供するために、コーティング材料は多数のコーティングステップで適用され得る。例えば、多数のスピンコーティングを実施して、所望される最終のコーティング厚さをもたらすことができる。以下に記載される熱処理は、各コーティングステップの後、または複数のコーティングステップの後に適用され得る。
【００６０】
放射線を用いてパターニングが実施される場合、スピンコーティングは、基板を比較的均一に被覆するために望ましい手段であり得るが、エッジ効果が存在し得る。いくつかの実施形態では、ウェハは、約５００ｒｐｍ～約１０，０００ｒｐｍ、さらなる実施形態で

は約１０００ｒｐｍ～約７５００ｒｐｍ、そして付加的な実施形態では約２０００ｒｐｍ～約６０００ｒｐｍの速度で回転され得る。回転速度は、所望のコーティング厚さを得るように調整され得る。スピンコーティングは、約５秒間～約５分間、そしてさらなる実施形態では約１５秒間～約２分間の時間で実施され得る。初期低速回転（例えば、５０ｒｐｍ～２５０ｒｐｍ）を用いて、基板全体に組成物の初期バルク塗布を実施することができる。任意のエッジビードを除去するために、水または他の適切な溶媒を用いて裏面リンスやエッジビード除去ステップなどを実施することができる。当業者は、上記の明確な範囲内のスピンコーティングパラメータの付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

【００６１】

コーティングの厚さは、一般的に、前駆体溶液の濃度、粘度およびスピンコーティングの回転速度の関数であり得る。他のコーティングプロセスの場合、厚さは、一般的に、コーティングパラメータの選択によっても調整され得る。いくつかの実施形態では、その後のパターニングプロセスにおいて小さくかつ高度に改造されたフィーチャの形成を容易にするために薄いコーティングを使用することが望ましいこともある。例えば、乾燥後のコーティング材料は、約１０ミクロン以下、他の実施形態では約1ミクロン以下、さらなる実施形態では約２５０ナノメートル（ｎｍ）以下、付加的な実施形態では約1ナノメートル（ｎｍ）～約５０ｎｍ、他の実施形態では約２ｎｍ～約４０ｎｍ、そしていくつかの実施形態では約３ｎｍ～約２５ｎｍの平均厚さを有することができる。当業者は、上記の明確な範囲内の厚さの付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。厚さは、ｘ線反射率の非接触法および／または膜の光学特性に基づいた偏光解析法を用いて評価され得る。一般に、コーティングは、加工を容易にするために比較的均一である。いくつかの実施形態では、コーティングの厚さの変動は、平均コーティング厚さから±５０％以下、さらなる実施形態では±４０％以下、そして付加的な実施形態では平均コーティング厚さに対して約±２５％以下だけ異なる。より大きい基板上の均一性の高いコーティングなどのいくつかの実施形態では、コーティングの均一性の評価は、1センチメートルのエッジを除外して評価され得る。すなわち、コーティングの均一性は、コーティングのエッジから1センチメートル以内の部分については評価されない。当業者は、上記の明確な範囲内の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

【００６２】

多くのコーティングプロセスは、より大きい表面積および／または蒸発を刺激する溶液の移動を有する液滴または他の形態のコーティング材料を形成するので、コーティングプロセス自体が溶媒の一部の蒸発をもたらし得る。溶媒の喪失は、材料中の種の濃度の増大につれてコーティング材料の粘度を増大する傾向がある。コーティングプロセスの間の目標は、十分な溶媒を除去して、さらなる加工のためにコーティング材料を安定化させることであり得る。これらの種は、加水分解物コーティング材料を形成するために、コーティングと、その後の加熱の間に凝縮し得る。一般に、コーティング材料は、さらに溶媒を除去して、コーティング材料の緻密化を促進するために放射線曝露の前に加熱され得る。乾燥したコーティング材料は、一般的に、金属へのオキソ－ヒドロキソ配位子に基づいた高分子金属オキソ／ヒドロキソネットワークを形成することができ、ここで、金属は、いくつかのアルキル配位子、またはアルキル配位子を有する多核金属オキソ／ヒドロキソ種で構成される分子固体も有する。

【００６３】

溶媒除去プロセスは、コーティング材料中に残存する特定の量の溶媒に関して定量的に制御されてもそうでなくてもよく、得られたコーティング材料の特性の経験的な評価は、一般的に、パターニングプロセスに有効である加工条件を選択するために実施され得る。プロセス用途の成功のために加熱は必要とされないが、加工を加速し、そして／あるいはプロセスの再現性を増大させるために、被覆基板を加熱することが望ましいこともある。溶媒を除去するために加熱が適用される実施形態では、コーティング材料は、約４５℃～

約２５０℃、そしてさらなる実施形態では約５５℃～約２２５℃温度まで加熱され得る。溶媒除去のための加熱は、一般的に、少なくとも約０．１分間、さらなる実施形態では約０．５分間～約３０分間、そして付加的な実施形態では約０．７５分間～約１０分間実施され得る。当業者は、上記の明確な範囲内の加熱温度および時間の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。コーティング材料の加熱処理および緻密化の結果、コーティング材料は、コントラストを著しく損失することなく屈折率および放射線吸収の増大を示すことができる。

【００６４】

パターン化された曝露およびパターン化されたコーティング材料

コーティング材料は、放射線を用いて微細にパターン化され得る。上記のように、前駆体溶液の組成、従って対応するコーティング材料の組成は、所望の形態の放射線を十分に吸収するように設計され得る。放射線の吸収は、金属とアルキル配位子との間の結合を破壊できるエネルギーを生じ、その結果、アルキル配位子の少なくとも一部はもはや材料を安定化するために利用できない。アルキル配位子または断片を含む放射線分解生成物は、プロセス変数およびこのような生成物の同一性に応じて膜から拡散してもしなくてもよい。十分な量の放射線の吸収により、曝露されたコーティング材料は凝縮し、すなわち増強された金属オキソ／ヒドロキソネットワークを形成し、これは、周囲大気から吸収された水を含み得る。放射線は、一般に、選択されたパターンに従って送達され得る。放射線パターンは、照射領域および非照射領域を有するコーティング材料において対応するパターンまたは潜像に転写される。照射領域は、化学的に変化されたコーティング材料を含み、非照射領域は一般的に形成されたままのコーティング材料を含む。下記のように、非照射コーティング材料の除去あるいは照射コーティング材料の選択的除去によるコーティング材料の現像の際、非常に鋭いエッジが形成され得る。

【００６５】

放射線は、一般的に、マスクを介して被覆基板へ向けられてもよいし、または放射線ビームは基板全体に制御可能に走査されてもよい。一般に、放射線は、電磁放射線、電子ビーム（ベータ放射線）、または他の適切な放射線を含むことができる。一般に、電磁放射線は、可視光、紫外線またはｘ線などの所望の波長または波長範囲を有することができる。放射線パターンに対して達成可能な解像度は、一般的に、放射線の波長に依存し、より高い解像度パターンは、一般的により短い波長の放射線によって達成され得る。従って、特に高解像度のパターンを達成するために、紫外線、ｘ線または電子ビームを使用することが望ましいこともある。

【００６６】

参照によって本明細書中に援用される国際規格ＩＳＯ２１３４８（２００７）に従って、紫外線は、１００ｎｍ以上であり４００ｎｍ未満である波長間に広がる。フッ化クリプトンレーザーを２４８ｎｍ紫外線源として使用することができる。紫外線領域は、容認された規格の下、いくつかの方法で、１０ｎｍ以上から１２１ｎｍ未満までである極紫外線（ＥＵＶ）、および１２２ｎｍ以上から２００ｎｍ未満までである遠紫外線（ＦＵＶ）などに細分され得る。フッ化アルゴンレーザーからの１９３ｎｍラインをＦＵＶにおける放射線源として使用することができる。ＥＵＶ光は、１３．５ｎｍでリソグラフィのために使用されており、この光は、高エネルギーレーザーまたは放電パルスを用いて励起されたＸｅまたはＳｎプラズマ源から発生される。軟ｘ線は、０．１ｎｍ以上から１０ｎｍ未満までであると定義され得る。

【００６７】

電磁放射線の量は、曝露時間に対する積分放射フラックスによって得られるフルエンスまたは線量によって特徴付けることができる。適切な放射線フルエンスは、約１ｍＪ／ｃｍ^2～約１５０ｍＪ／ｃｍ^2、さらなる実施形態では約２ｍＪ／ｃｍ^2～約１００ｍＪ／ｃｍ^2、そしてさらなる実施形態では約３ｍＪ／ｃｍ^2～約５０ｍＪ／ｃｍ^{2}であり得る。当業者は、上記の明確な範囲内の放射線フルエンスの付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

【００６８】
電子ビームリソグラフィでは、電子ビームは一般的に二次電子を誘発し、これは一般的に照射された材料を変化させる。解像度は、少なくとも部分的に、材料内の二次電子の範囲の関数であり得る。ここで、より高い解像度は一般的により短い範囲の二次電子から得られると考えられる。本明細書に記載される無機コーティング材料を用いて電子リソグラフィにより達成可能な高解像度に基づいて、無機材料中の二次電子の範囲は制限される。電子ビームは、ビームのエネルギーによって特徴付けることができ、適切なエネルギーは、約５Ｖ～約２００ｋＶ（キロボルト）、そしてさらなる実施形態では約７．５Ｖ～約１００ｋＶの範囲であり得る。３０ｋＶにおける近接補正ビーム線量は、１平方センチメートル当たり約０．１マイクロクーロン～１平方センチメートル当たり約５ミリクーロン（ｍＣ／ｃｍ^2）、さらなる実施形態では約０．５μＣ／ｃｍ^2～約１ｍＣ／ｃｍ^2、そして他の実施形態では約１μＣ／ｃｍ^2～約１００μＣ／ｃｍ^{2}の範囲であり得る。当業者は、本明細書中の教示に基づいて、他のビームエネルギーにおいて対応する線量を計算することができ、上記の明確な範囲内の電子ビーム特性の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

【００６９】
コーティング材料の設計に基づいて、凝縮コーティング材料を有する照射領域と、実質的に未変化の有機配位子を有する非照射コーティング材料との間には、材料特性の大きいコントラストが存在する。投与量におけるコントラストは照射後の熱処理によって改善され得るが、いくつかの実施形態では照射後の熱処理がなくても満足な結果を得ることが可能であることが分かった。曝露後の熱処理は、照射コーティング材料をアニーリングして、有機配位子ー金属結合の熱破壊に基づいてコーティング材料の非照射領域を有意に凝縮させることなく、その凝縮を増大させると思われる。照射後の熱処理が使用される実施形態の場合、照射後の熱処理は、約４５℃～約２５０℃、付加的な実施形態では約５０℃～約１９０℃、そしてさらなる実施形態では約６０℃～約１７５℃の温度で実施され得る。曝露後加熱は、一般的に、少なくとも約０．１分間、さらなる実施形態では約０．５分間～約３０分間、そして付加的な実施形態では約０．７５分間～約１０分間実施され得る。当業者は、上記の明確な範囲内の照射後加熱温度および時間の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。材料特性のこの高いコントラストは、以下のセクションに記載される現像後のパターンにおける鋭いラインの形成をさらに容易にする。

【００７０】
放射線による曝露の後、コーティング材料は、照射領域および非照射領域によりパターン化される。図１および図２を参照すると、基板１０２、薄膜１０３およびパターン化コーティング材料１０４を含むパターン化構造１００が示されている。パターン化コーティング材料１０４は、照射コーティング材料の領域１１０、１１２、１１４、１１６および非照射コーティング材料の非凝縮領域１１８、１２０、１２２を含む。凝縮領域１１０、１１２、１１４、１１６および非凝縮領域１１８、１２０、１２２によって形成されたパターン化構造は、コーティング材料内の潜像を表し、潜像の現像は以下のセクションに記載される。

【００７１】
現像およびパターン化構造

画像の現像は、潜像を含むパターン化コーティング材料を現像剤組成物に接触させて、非照射コーティング材料を除去してネガ画像を形成するか、または照射コーティングを除去してポジ画像を形成するかのいずれかを含む。本明細書に記載されるレジスト材料を用いると、一般的には同じコーティングに基づいて適切な現像溶液を用いて、望ましい解像度を有する効果的なネガティブパターニングまたはポジティブパターニングを実施することができる。特に、照射領域は少なくとも部分的に凝縮されて金属酸化物の特性が増大され、その結果、照射材料は有機溶媒による溶解に対して耐性であり、非照射組成物は有機溶媒に可溶性のままである。凝縮したコーティング材料への言及は、材料の酸化物特性が

初期材料に対して増大するという意味において少なくとも部分的な凝縮を指す。一方、非照射材料は、材料が疎水性であるために弱い塩基または酸水溶液に溶解しにくく、従って、ポジティブパターニングのために塩基水溶液を使用して、非照射材料を保持しながら照射材料を除去することができる。

【００７２】

有機安定化配位子を有するコーティング組成物は、本質的に比較的疎水性である材料を生成する。有機金属結合の少なくとも一部を破壊するための照射により、材料はより低疎水性、すなわちより親水性の材料に変化される。この特性の変化は照射コーティングと非照射コーティングとの間に顕著なコントラストを提供し、これにより、同じレジスト組成物を用いてポジ型パターニングおよびネガ型パターニングの両方を行うことができるようになる。具体的には、照射コーティング材料はある程度まで凝縮して、金属酸化物のより多い組成物になるが、著しい加熱を伴わなくても凝縮の度合いは一般的に中程度であり、従って、照射材料は比較的、従来の現像剤による現像に対して直接的である。

【００７３】

ネガ型画像形成に関して、図３および図４を参照すると、図１および図２に示される構造の潜像は現像剤との接触より現像されて、パターン化構造１３０が形成されている。画像の現像の後、基板１０２は、開口部１３２、１３４、１３５を通して上部表面に沿って露出される。開口部１３２、１３４、１３５は、それぞれ非凝縮領域１１８、１２０、１２２の場所に位置する。ポジ型画像形成に関して、図５および図６を参照すると、図１および図２に示される構造の潜像は現像されて、パターン化構造１４０が形成されている。パターン化構造１４０は、パターン化構造１３０の共役像（ｃｏｎｊｕｇａｔｅ　ｉｍａｇｅ）を有する。パターン化構造１４０は、照射領域１１０、１１２、１１４、１１６（現像されて開口部１４２、１４４、１４６、１４８を形成する）の場所で露出された基板１０２を有する。

【００７４】

ネガ型画像形成の場合、現像剤は、前駆体溶液を形成するために使用される溶媒などの有機溶媒であり得る。一般に、現像剤の選択は、コーティング材料（照射および非照射の両方）に関する溶解度パラメータ、ならびに現像剤の揮発度、引火性、毒性、粘度、および他のプロセス材料との潜在的な化学的相互作用によって影響され得る。特に、適切な現像剤には、例えば、芳香族化合物（例えば、ベンゼン、キシレン、トルエン）、エステル（例えば、プロピレングリコールモノメチルエステルアセタート、酢酸エチル、乳酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、ブチロラクトン）、アルコール（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）、ケトン（例えば、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、２－オクタノン）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール）などが含まれる。現像は、約５秒間～約３０分間、さらなる実施形態では約８秒間～約１５分間、そして付加的な実施形態では約１０秒間～約１０分間実施され得る。当業者は、上記の明確な範囲内の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

【００７５】

ポジ型画像形成の場合、現像剤は、一般に、酸または塩基水溶液であり得る。いくつかの実施形態では、塩基水溶液は、より鋭い画像を得るために使用され得る。現像剤からの汚染を低減するために、金属原子を含まない現像剤を使用することが望ましいこともある。従って、水酸化第４級アンモニウム組成物、例えば、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムまたはこれらの組み合わせは現像剤として望ましい。一般に、特に興味深い水酸化第４級アンモニウムは、式R_4NOH（式中、Ｒ＝メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、またはこれらの組み合わせ）で表すことができる。本明細書に記載されるコーティング材料は、一般に、ポリマーレジストのために現在一般に使用されるものと同じ現像剤、具体的には水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）で現像され得る。市販のＴＭＡＨは２．３８重量

パーセントで利用可能であり、この濃度は、本明細書に記載される処理のために使用され得る。さらに、混合水酸化第４級テトラアルキルアンモニウムが使用され得る。一般に、現像剤は、約０．５～約３０重量パーセント、さらなる実施形態では約１～約２５重量パーセント、そして他の実施形態では約１．２５～約２０重量パーセントの水酸化テトラアルキルアンモニウムまたは同様の水酸化第４級アンモニウムを含むことができる。当業者は、上記の明確な範囲内の現像剤濃度の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

【００７６】

主要な現像剤組成物に加えて、現像剤は、現像プロセスを容易にするために付加的な組成物を含むことができる。適切な添加剤には、例えば、アンモニウム、ｄ－ブロック金属カチオン（ハフニウム、ジルコニウム、ランタンなど）、ｆ－ブロック金属カチオン（セリウム、ルテチウムなど）、ｐ－ブロック金属カチオン（アルミニウム、スズなど）、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウムなど）、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるカチオンと、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、硝酸、硫酸、リン酸、ケイ酸、ホウ酸、過酸化物、ブトキシド、ギ酸、シュウ酸、エチレンジアミン－四酢酸（ＥＤＴＡ）、タングステン酸、モリブデン酸など、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるアニオンとを有する溶解塩が含まれる。他の潜在的に有用な添加剤には、例えば、分子キレート剤、例えば、ポリアミン、アルコールアミン、アミノ酸、カルボン酸またはこれらの組み合わせが含まれる。任意選択の添加剤が存在する場合、現像剤は、約１０重量パーセント以下の添加剤、そしてさらなる実施形態では約５重量パーセント以下の添加剤を含むことができる。当業者は、上記の明確な範囲内の添加剤濃度の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内であることを認識するであろう。添加剤は、コントラスト、感受性およびライン幅ラフネスを改善するように選択され得る。現像剤中の添加剤は、金属酸化物粒子の形成および沈殿も抑制し得る。

【００７７】

より弱い現像剤、例えばより低濃度の水性現像剤、希釈した有機現像剤または組成物（コーティングがより低い現像速度を有する）の場合、より高温の現像プロセスを使用して、プロセスの速度を増大させることができる。より強い現像液の場合、現像プロセスの温度は、現像の速度を低下させ、そして／あるいは現像の動態学を制御するために低くすることができる。一般に、現像の温度は、溶媒の揮発度に一致する適切な値の間で調整され得る。さらに、現像剤－コーティング界面付近の溶解したコーティング材料を含む現像剤は、現像の間に超音波処理により分散され得る。

【００７８】

現像剤は、任意の合理的な手段を用いてパターン化コーティング材料に適用され得る。例えば、現像剤は、パターン化コーティング材料上にスプレーされ得る。また、スピンコーティングが使用され得る。自動処理の場合、現像剤をコーティング材料上に静止型式で注ぐことを含むパドル法が使用され得る。所望される場合、スピンリンシング（ｓｐｉｎ　ｒｉｎｓｉｎｇ）および／または乾燥が使用されて、現像プロセスを完了することができる。適切なすすぎ溶液は、例えば、ネガティブパターニングの場合には、超純水、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、およびこれらの組み合わせを含み、ポジティブパターニングの場合には、超純水を含む。画像が現像された後、コーティング材料は、パターンとして基板上に配設される。

【００７９】

現像ステップが完了したら、コーティング材料は、材料をさらに凝縮させ、材料をさらに脱水、高密度化、または材料から残存する現像剤を取り除くために熱処理され得る。この熱処理は、最終デバイスに酸化物コーティング材料が取り込まれる実施形態のために特に望ましいことがあるが、さらなるパターニングを容易にするためにコーティング材料の安定化が望ましい場合、コーティング材料がレジストとして使用されて最終的に除去されるいくつかの実施形態に対して熱処理を実施することが望ましいこともある。特に、パターン化コーティング材料のベーキングは、パターン化コーティング材料が所望のレベルの

エッチング選択性を示す条件下で実施され得る。いくつかの実施形態では、パターン化コーティング材料は、約１００℃～約６００℃、さらなる実施形態では約１７５℃～約５００℃、そして付加的な実施形態では約２００℃～約４００℃の温度まで加熱され得る。加熱は、少なくとも約1 分間、他の実施形態では約2 分間～約1 時間、さらなる実施形態では約２．５分間～約２５分間実施され得る。加熱は、空気中、真空中、またはＡｒもしくはN_2などの不活性ガス雰囲気中で実施され得る。当業者は、上記の明確な範囲内の熱処理のための温度および時間の付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。同様に、ブランケットＵＶ曝露、またはO_2などの酸化性プラズマへの曝露を含む非熱的処理が同様の目的で使用されてもよい。

【００８０】

従来の有機レジストでは、構造のアスペクト比（高さを幅で割った値）が非常に大きくなると、構造はパターン崩壊を起こしやすい。パターン崩壊は、加工ステップに関連する力、例えば表面張力が構造要素を変形させるような高アスペクト比構造の機械的不安定性に関連し得る。低アスペクト比構造は、潜在的な変形力に関してより安定である。本明細書に記載されるパターニング可能なコーティング材料を用いると、より薄いコーティング材料層を有する構造を効果的に加工することができるため、高アスペクト比のパターン化コーティング材料を必要とせずに改善されたパターニングを達成することができる。従って、パターン化コーティング材料において高アスペクト比のフィーチャに頼ることなく非常に高解像度のフィーチャが形成された。

【００８１】

得られた構造は、鋭いエッジを有することができ、ライン幅ラフネスは非常に低い。特に、ライン幅ラフネスを低減できることに加えて、高いコントラストも、小さいフィーチャおよびフィーチャ間のスペースの形成、ならびに極めて十分に解像された二次元パターン（例えば、鋭いコーナー）を形成する能力を可能にする。従って、いくつかの実施形態では、隣接する構造の隣り合った直線部分は、約６０ｎｍ（３０ｎｍハーフピッチ）以下、いくつかの実施形態では約５０ｎｍ（２５ｎｍハーフピッチ）以下、そしてさらなる実施形態では約３４ｎｍ（１７ｎｍハーフピッチ）以下の平均ピッチ（ハーフピッチ）を有することができる。

【００８２】

ピッチは設計により評価され、走査型電子顕微鏡法（ＳＥＭ）、例えばトップダウン画像により確認され得る。本明細書で使用される場合、ピッチは反復構造要素の空間的周期、すなわち中心間距離を指し、当該技術分野において一般的に使用されるように、ハーフピッチはピッチの半分である。パターンのフィーチャ寸法は、一般にコーナーなどから離れたところで評価されるフィーチャの平均幅に関して表すこともできる。また、フィーチャは、材料要素間のギャップおよび／または材料要素を指すこともできる。いくつかの実施形態では、平均幅は、約２５ｎｍ以下、さらなる実施形態では約２０ｎｍ以下、そして付加的な実施形態では約１５ｎｍ以下であり得る。平均ライン幅ラフネスは、約5 ｎｍ以下、いくつかの実施形態では約４．５ｎｍ以下、そしてさらなる実施形態では約２．５ｎｍ～約４ｎｍであり得る。ライン幅ラフネスの評価は、トップダウンＳＥＭ画像の分析により平均ライン幅からの３σ偏差を導くことによって実施される。平均は、高頻度および低頻度の両方のラフネス、すなわちそれぞれ短い相関長および長い相関長を含有する。有機レジストのライン幅ラフネスは主に長い相関長によって特徴付けられるが、本発明の有機金属コーティング材料は、著しく短い相関長を示す。パターン転写プロセスにおいて、短い相関ラフネスはエッチングプロセスの間に平滑化され、はるかに高い忠実性パターンを生成し得る。当業者は、上記の明確な範囲内のピッチ、平均幅およびライン幅ラフネスの付加的な範囲が考慮され、本開示の範囲内に含まれることを認識するであろう。

【００８３】

パターン化コーティング材料のさらなる加工

パターン化コーティング材料を形成した後、コーティング材料は、選択されたデバイスの形成を容易にするためにさらに加工され得る。さらに、構造を完成させるために、一般

的にさらなる材料の付着、エッチングおよび／またはパターニングが実施され得る。コーティング材料は、最終的に除去されてもされなくてもよい。パターン化コーティング材料の品質は、いずれの場合も、改善されたデバイス（例えば、より小さい設置面積を有するデバイスなど）の形成のために前進され得る。

【００８４】

パターン化コーティング材料は、例えば、図３および図４に示されるように、下側の基板への開口部を形成する。従来のレジストと同様に、パターン化コーティング材料は、パターンを転写して下側の薄膜を選択的に除去するために使用され得るエッチマスクを形成する。図７を参照すると、下側の薄膜１０３（図６を参照）は、基板１０２の上に、凝縮領域１１０、１１２、１１４の下方にそれぞれフィーチャ１５２、１５４、１５６を残してパターン化される。従来のポリマーレジストと比較して、本明細書に記載される材料は、著しく大きいエッチング耐性を提供することができる。図５および図６に示されるマスクパターンを用いて同様の加工を行うことができ、代替のマスクパターンから直接得られるパターン化構造はそれに応じて変化する。

【００８５】

代替的にまたは付加的に、マスクパターンに従うさらなる材料の付着は、下側の構造の特性を変更させ、そして／あるいは下側の構造との接触を提供することができる。さらなるコーティング材料は、所望の材料特性に基づいて選択することができる。加えて、パターン化無機コーティング材料の密度が、高い注入耐性を提供することができるので、マスクの開口部を介してイオンが下側の構造選択的に注入され得る。いくつかの実施形態では、さらに付着される材料は、誘電体、半導体、導体または他の適切な材料であり得る。さらに付着される材料は、適切な手段、例えば、溶液ベースの手順、化学蒸着（ＣＶＤ）、スパッタリング、物理蒸着（ＰＶＤ）、または他の適切な手段を用いて付着され得る。

【００８６】

一般に、複数の付加的な層が付着され得る。複数の層の付着に関連して、付加的なパターニングが実施され得る。所望される場合には、付加的な量の本明細書に記載されるコーティング材料、ポリマーベースのレジスト、他のパターニング手段またはこれらの組み合わせを用いて任意の付加的なパターニングが実施され得る。

【００８７】

上記のように、パターニングの後のコーティング（レジスト）材料の層は、除去されてもされなくてもよい。層が除去されない場合、パターン化コーティング（レジスト）材料は構造内に組み込まれる。パターン化コーティング（レジスト）材料が構造内に取り込まれる実施形態の場合、コーティング（レジスト）材料の特性は、所望のパターニング特性だけでなく、構造内の材料の特性も提供するように選択され得る。

【００８８】

パターン化コーティング材料の除去が所望される場合、コーティング材料は、従来のレジストとしての機能を果たす。パターン化コーティング材料は、レジスト／コーティング材料を除去する前に、後で付着される材料をパターニングするため、および／または凝縮コーティング材料内の空間を介して基板を選択的にエッチングするために使用される。凝縮コーティング材料は、適切なエッチングプロセスを用いて除去することができる。具体的には、凝縮コーティング材料を除去するために、例えば、BCl_3プラズマ、Cl_2プラズマ、ＨＢｒプラズマ、Ａｒプラズマまたは他の適切なプロセスガスによるプラズマを用いてドライエッチングが実施され得る。代替的または付加的に、パターン化コーティング材料を除去するために、例えば、酸または塩基水溶液、ＨＦ（水）、または緩衝ＨＦ（水）／NH_4Fまたはシュウ酸などを用いるウェットエッチングが使用され得る。図８を参照すると、図８の構造は、コーティング材料を除去した後に示される。エッチングされた構造１５０は、基板１０２およびフィーチャ１５２、１５４、１５６を含む。

【００８９】

金属オキソ／ヒドロキソベースのコーティング材料は、Ｐ．Ｚｉｍｍｅｒｍａｎ，Ｊ．Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．，Ｖｏｌ．２２，Ｎｏ．５，２００９

Entegris, EX1004, p. 62

，ｐ．６２５において従来のレジストについて一般的に記載されるように、熱凍結プロセスを用いて多重パターニングを実施するために特に便利である。「熱凍結」によるダブルパターニングプロセスは、図９において概説される。第１のステップでは、図３および図４に関して記載されるように、リソグラフィプロセスおよび現像を用いてコーティング材料が基板１６２上のパターン１６０に形成される。加熱ステップ１６４を実施して、溶媒を除去し、コーティング材料を凝縮させるが、これは、完全な酸化物の形成を伴っていてもいなくてもよい。この加熱ステップは、上記の現像セクションに記載される現像後の加熱ステップと同等である。この「熱凍結」プロセスは、その後のコーティング材料の第２の層の付着に対してコーティング材料を不溶性にする。第２のリソグラフィおよび現像ステップ１６６は、基板１６２上にダブルパターン化構造１６８を形成するために実施される。エッチングステップ１７０の後、産物のダブルパターン化構造１７２が形成される。このプロセスを多重コーティングおよびパターンニングステップに拡張することは容易であり、このような拡張が考慮され、本開示の範囲内に含まれることに注目されたい。多重パターニングに関して、本明細書に記載される無機コーティング材料と従来の有機レジストとの間の顕著な違いは、加熱ベーキングの後でも有機レジストが従来のレジストキャスティング溶媒中に可溶性のままなことである。本明細書に記載されるレジスト材料は加熱ベーキングにより凝縮されることが可能であり、その結果、有機溶媒に可溶性ではなく、その後のコーティング層を適用することができる。

【実施例】

【００９０】

実施例１　－　ｔ－ＢｕＳｎ（ＮＥｔ$_2$）$_3$の加水分解物

この実施例には、ｔ－ブチルトリス（ジエチルアミド）スズからの加水分解物前駆体溶液の調製が記載される。

【００９１】

公称式ｔ－ＢｕＳｎＯ$_{(3/2-x/2)}$（ＯＨ）$_x$（式中、０＞ｘ＜３）を有する加水分解物酸化水酸化物生成物（１）は、参照によって本明細書中に援用されるＨａｅｎｓｓｇｅｎ，Ｄ．；Ｐｕｆｆ，Ｈ．；Ｂｅｃｋｅｒｍａｎ，Ｎ．Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，２９３，１９８５，１９１－１９５で報告された方法に従って合成したｔ－ブチルトリス（ジエチルアミド）スズ（２）から調製した。気密性シリンジを用いて、４．４ｇのｔ－ブチルトリス（ジエチルアミド）スズを１５０ｍＬのＤＩ　Ｈ$_2$Ｏ（１８ＭΩ）に絶え間なく（約１２５μＬ／ｓ）添加し、直ぐに沈殿物が形成し、これを５分間放置させた。得られたスラリーを３０分間撹拌してから、Ｎｏ．１のろ紙（Ｗｈａｔｍａｎ）により吸引ろ過した。得られた固体を１回５０ｍＬのＤＩ　Ｈ$_2$Ｏにより３回すすいだ。ろ過およびすすぎの後に保持された固体を真空（約５トル）下、室温で８時間乾燥させて１．９ｇの粉末固体の加水分解物１を得た。

【００９２】

Ｍｉｃｒｏａｎａｌｙｓｉｓ，Ｉｎｃ．（Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＤＥ）での粉末サンプルの元素分析によって、２２．４３％Ｃ、４．７９％Ｈ、および０．１１％Ｎ（質量）が得られた。これらの結果は、１　ｔ－ブチル：１　Ｓｎの組成比（予測値：２３．０１％Ｃ、４．８３％Ｈ、０．０％Ｎ）と一致する。Ｎ含量は、ｔ－ブチルトリス（ジエチルアミド）スズの加水分解の際のジエチルアミンの完全除去を示す。同じ手順で調製された粉末において乾燥空気中で実施される熱重量質量分析は、同様に、図１０および１１に示されるような加水分解物に対する経験的な近似式（Ｃ$_4$Ｈ$_9$）ＳｎＯＯＨと一致する。段階的な脱水（５０～１５０℃、残留重量約９６％）および脱アルキル化／燃焼（２００～５００℃、約７３％）が観察され、最終残留重量は予測されるＳｎＯ$_2$生成物に相当する。

【００９３】

実施例２　－　ｉ－ＰｒＳｎＣｌ$_3$の加水分解物

この実施例には、ｉ－プロピルスズ三塩化物からの加水分解物前駆体溶液の調製が記載される。

【００９４】
ｉ－プロピルスズ三塩化物（４、ｉ－ＰｒＳｎＣｌ$_3$、Ｇｅｌｅｓｔ）の加水分解物の酸化水酸化物生成物（ｉ－ＰｒＳｎＯ$_{(3/2-x/2)}$（ＯＨ）$_x$、式中、０＜ｘ＜３）（３）は、１５０ｍＬの０．５ＭのＮａＯＨ（水）に６．５ｇの化合物ｉ－プロピルスズ三塩化物を激しく撹拌しながら迅速に添加することによって調製し、すぐに沈殿物が生じた。得られた混合物を室温で１時間撹拌してから、Ｎｏ．１のろ紙（Ｗｈａｔｍａｎ）により吸引ろ過した。保持された固体を１回約２５ｍＬのＤＩ　Ｈ$_2$Ｏにより３回洗浄した後、真空（約５トル）下、室温で１２時間乾燥させた。
【００９５】
ｉ－プロピルスズ三塩化物の加水分解物の乾燥粉末の元素分析（１８．０４％Ｃ、３．７６％Ｈ、１．３８％Ｃｌ；Ｍｉｃｒｏａｎａｌｙｓｉｓ，Ｉｎｃ．；Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＤＥ）により、ｉ－プロピルスズ三塩化物の加水分解の際に塩化物イオンの実質的な除去が起こり、加水分解物の経験的な近似式はｉ－ＰｒＳｎＯ$_{(3/2-x/2)}$（ＯＨ）$_x$（式中、ｘ≒１）であること（$C_3H_8O_2Sn$の計算値：１８．５０％Ｃ、４．１４％Ｈ、０．００％Ｃｌ）が示された。結果は、ｉ－プロピルスズ三塩化物の加水分解物に対する経験的な近似式（C_3H_7）ＳｎＯＯＨと一致する。
【００９６】
実施例３　－　フォトレジスト溶液の調製
この実施例には、加水分解物前駆体からのフォトレジスト溶液の調製が記載される。
【００９７】
化合物１（実施例１）の溶液は、０．１ｇの乾燥粉末を１０ｍＬのメタノール（ＡＣＳ，９９．８％）に撹拌しながら添加し、Ｓｎ濃度が約０．０５Ｍの混合物を形成することにより調製した。２４時間撹拌した後、混合物を０．４５μｍのＰＴＦＥシリンジフィルタによりろ過して、不溶性材料を除去した。得られた前駆体溶液の動的光散乱（ＤＬＳ）分析（Ｍｏｅｂｉｕｓ機器（Ｗｙａｔｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ）を用いて実施）は、図１２に示されるように、約１．９ｎｍの平均直径を有するクラスタの単峰型質量加重分布と一致する。このような粒径分布を提供する代表的な時間相関関数は図１３に示される。
【００９８】
核磁気共鳴（ＮＭＲ）分光法は、d_4－メタノール中で調製した同様の溶液において、Ｂｒｕｋｅｒ　Ｐｒｏｄｉｇｙ^{tm}ＣｒｙｏＰｒｏｂｅを備えたＢｒｕｋｅｒ　Ａｖａｎｃｅ－ＩＩＩ－ＨＤ　６００ＭＨｚスペクトロメータを用いて実施した。代表的な^{119}Ｓｎスペクトルは図１４に示され、代表的な^{1}Ｈスペクトルは図１５に示される。主要な２セットのプロトン共鳴が観察され、それぞれ、より強い共鳴（１．５８、１４０ｐｐｍ）およびより弱い共鳴（１．５５、１．３７ｐｐｍ）からなる。これらの位置および積分強度は、クロソ（ｃｌｏｓｏ）型十二量体クラスタ［（ｔ－ＢｕＳｎ）$_{12}$Ｏ$_{14}$（ＯＨ）$_6$］$^{+2}$または密接に関連する化学環境において５配位および６配位のスズ原子に結合した－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_3$配位子上のメチルプロトンの予測される化学シフトとほぼ一致する。３．３３、および４．９０ｐｐｍを中心とする共鳴は、メタノールのＣＨ$_3$およびＯＨプロトンに帰属される。２セットの密集した^{119}Ｓｎ共鳴は、－３３３．８６および－３３６．１０ｐｐｍ、ならびに－５２０．３３および－５２１．４８ｐｐｍにおいて観察される。これらの結果は、参照によって本明細書中に援用されるＥｙｃｈｅｎｎｅ－ＢａｒｏｎらのＯｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ　１９，２０００，１９４０－１９４９により（ｎ－ＢｕＳｎ）$_{12}$クラスタについて記載されるように、カチオン性十二量体クラスタにおける２つのスズ環境について予測されるシフトを同様に近似する。
【００９９】
エレクトロスプレーイオン化質量分析（ＥＳＩ－ＭＳ）を用いて、同じ加水分解物のメタノール溶液を特徴付けした。代表的な正イオンモードの質量スペクトルは図１６に示される。２つの主要なカチオン種がスペクトルにおいて観察される。１つは１２１９の質量対電荷（ｍ／ｚ）比におけるシグナルであり、２つ目は、ｍ／ｚ＝２４３５におけるより強いシグナルである。これらのｍ／ｚ比は、加水分解物のメタノール溶液中の二重荷電（

[（ｔ－ＢｕＳｎ）$_{12}$Ｏ$_{14}$（ＯＨ）$_{6}$]$^{+2}$、計算値ｍ／ｚ＝１２１８）、および単一荷電（脱プロトン化、[（ｔ－ＢｕＳｎ）$_{12}$（Ｏ$_{15}$（ＯＨ）$_{5}$]$^{+}$ｍ／ｚ＝２４３５）カチオン性十二量体種の存在に帰属される。ｍ／ｚ２４３６におけるピークの周囲には、いくつかのショルダーおよびサテライトピークがあり、これらは、主要な十二量体種のメトキソおよび溶媒和または水和誘導体の存在を表すことができ、ＮＭＲにより観察された密接に関連する^{119}Ｓｎおよび^{1}Ｈ共鳴に相当すると推定される。

【０１００】

化合物３（実施例２）の溶液は、０．１６ｇの乾燥粉末を１０ｍＬの４－メチル－２－ペンタノール（Ａｌｆａ－Ａｅｓａｒ，９９％）に撹拌しながら添加し、Ｓｎ濃度が約０．０８Ｍの混合物を形成することにより調製した。２時間撹拌した後、混合物を活性化４ÅモレキュラーシーブにＯ一晩乾燥させて残留水を除去し、次に、０．４５μｍのＰＴＦＥシリンジフィルタによりろ過して不溶性材料を除去した。

【０１０１】

実施例４　－　レジストコーティング、膜処理、ネガ型画像形成

この実施例は、極紫外放射線曝露によるネガ型画像形成に基づいたレジストパターンの形成を実証する。分枝状アルキルスズ酸化水酸化物フォトレジストをシリコンウェハ上に被覆し、ＥＵＶ放射線を用いてネガ型の特徴的なコントラスト曲線を作成した。

【０１０２】

天然の酸化物表面を有するシリコンウェハ（１００ｍｍ直径）を、薄膜付着のための基板として使用した。レジスト付着の前にヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）蒸気プライムによりＳｉ基板を処理した。天然の酸化物表面を有するシリコンウェハ（１００ｍｍ直径）を、薄膜付着のための基板として使用した。レジスト付着の前にヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）蒸気プライムによりＳｉ基板を処理した。ｉ－プロピルおよびｔ－ブチルスズ酸化水酸化物フォトレジスト溶液を実施例３に記載されるように調製し、それぞれ約０．０６および０．０５Ｍに希釈した。ｎ－ブチルスズ酸化水酸化物（ｎ－ＢｕＳｎＯ$_{(3/2-x/2)}$（ＯＨ）$_{x}$）レジスト溶液の前駆体溶液（０．０５７ＭのＳｎ）を上記の‘５２４号出願に記載されるように調製した。前駆体溶液をＳｉ基板上にスピンコーティングし、指示されるｒｐｍ／温度で２分間ベーキングしてアルキルスズ酸化水酸化物レジスト薄膜を形成した：１５００ｒｐｍ／８０℃（^{i}Ｐｒ－）；１８００ｒｐｍ／１００℃（^{n}Ｂｕ－）；２０００ｒｐｍ／１００℃（^{t}Ｂｕ－）。

【０１０３】

ＥＵＶ光（Ｌａｗｒｅｎｃｅ　Ｂｅｒｋｅｌｅｙ　Ｎａｔｉｏｎａｌ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ　Ｍｉｃｒｏ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｔｏｏｌ，ＭＥＴ）を用いて、ウェハ上に直線配列の５０個の円形パッド（直径約５００ｕｍ）を投射した。パッド曝露時間は、各パッドに対して増大するＥＵＶ線量（７％の指数関数的ステップ）を提供するように調節した。次に、ホットプレート上で１００～２００℃において２分間、レジストおよび基板に曝露後ベーキング（ＰＥＢ）を行った。曝露したフィルムを２－ヘプタノン中に１５秒間浸漬し、同じ現像剤でさらに１５秒間すすいで、ネガ型画像、すなわちコーティングの非曝露部分が除去された画像を形成した。ｎ－ブチルスズ酸化水酸化物レジスト膜をさらにＤＩ　H_2O中で３０秒間すすいだ。最後に１５０℃で２分間のホットプレートベーキングを実施して、プロセスを完了させた。曝露したパッドの残留レジストの厚さを、Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ　Ｍ－２０００分光エリプソメーターを用いて測定した。測定した厚さを測定した最大のレジスト厚さに対して正規化し、曝露線量の対数に対してプロットして、一連のＰＥＢ温度における各レジストの特徴的な曲線を形成した。正規化した厚さの最大傾斜対対数線量曲線はフォトレジストコントラスト（γ）として定義される。この点で描かれた接線が１に等しい線量値は、フォトレジストのゲル線量（D_g）として定義される。このようにして、フォトレジストの特徴付けに使用される一般的なパラメータは、参照によって本明細書中に援用されるＭａｃｋ，Ｃ．Ｆｕｎｄａｍｅｎｔａｌ　Ｐｒｉｎｃｉｐｌｅｓ　ｏｆ　Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｌｉｔｈｏｇｒａｐｈｙ，Ｊｏｈｎ　Ｗｉｌｅｙ　＆　Ｓｏｎｓ，Ｃｈｉｃｈｅｓｔｅｒ，Ｕ．Ｋ；ｐｐ２７１－２７２，２００７に従って近

Entegris, EX1004, p. 65

似され得る。

【０１０４】

各レジストのγ対D_gをプロットすることにより、ＰＥＢ温度は各レジストに対して増大されるので、線量の低下とコントラストとの間の明白な関係が説明される（図１７）。ここで試験される分枝状アルキルスズ酸化水酸化物レジストはいずれも、ｎ－ブチルスズ酸化水酸化物ベースのレジストよりも優れたコントラストを有し、２－ヘプタノン中で現像される場合により低線量（ＰＥＢにより調節される）で同等またはより優れたコントラストを維持することが分かる。

【０１０５】

分枝状アルキルスズ酸化水酸化物フォトレジストから得られる改善された感受性およびコントラストを同様に使用して、ＥＵＶ放射線への曝露により高解像度パターンを生成した。実施例３からの化合物１の溶液を約０．０３ＭのＳｎになるようにメタノールで希釈してから、２０００ｒｐｍで基板上にスピンコーティングし、ホットプレート上、１００℃で２分間ベーキングした。コーティングおよびベーキング後の膜厚は、偏光解析法により約２３ｎｍであると測定された。

【０１０６】

被覆基板を極紫外放射線に曝露した（Ｌａｗｒｅｎｃｅ Ｂｅｒｋｅｌｅｙ Ｎａｔｉｏｎａｌ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ Ｍｉｃｒｏ Ｅｘｐｏｓｕｒｅ Ｔｏｏｌ）。イメージング線量４３ｍＪ／ｃｍ^{2}で１３．５ｎｍ波長の放射線、ダイポール照明、およびアパーチャー０．３を用いて、ウェハ上に３４ｎｍピッチの１７ｎｍラインのパターンを投射した。次に、ホットプレート上で１７５℃において２分間、パターン化レジストおよび基板に曝露後ベーキング（ＰＥＢ）を行った。次に曝露したフィルムを２－ヘプタノン中に１５秒間浸漬し、同じ現像剤でさらに１５秒間すすぎ、最後にＤＩ H_2Oで３０秒間すすいで、ネガ型画像、すなわち、コーティングの非曝露部分が除去された画像を形成した。最後に、１５０℃で５分間のホットプレートベーキングを現像後に実施した。図１８は、３４ｎｍピッチでパターン化されて得られた１５．４ｎｍのレジストラインのＳＥＭ画像を示し、計算されたライン幅ラフネス（ＬＷＲ）は４．６ｎｍである。

【０１０７】

ｉ－ＰｒＳｎ$O_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（実施例２からの化合物３）の溶液を同様の方法で使用して、ＥＵＶ曝露により高解像度のパターニングを実現した。実施例３からの３の溶液を約０．０６ＭのＳｎになるように４－メチル－２－ペンタノール中に希釈してから、１５００ｒｐｍで第２のＳｉ基板上にスピンコーティングし、ホットプレート上、８０℃で２分間ベーキングした。コーティングおよびベーキング後の膜厚は、偏光解析法により約１９ｎｍであると測定された。＋２０％バイアスを伴う４４ｎｍピッチの２２ｎｍコンタクトホールの明視野パターンを、イメージング線量３６ｍＪ／ｃｍ^{2}における四重極照明を用いてウェハ上に投射した。次に、１５０℃において２分間、パターン化レジストおよび基板にＰＥＢを行った。次に曝露したフィルムを２－オクタノン中に１５秒間浸漬し、２－オクタノンでさらに１５秒間すすいで、コーティングの非曝露部分が除去されたネガ型画像を形成し、コンタクトホールのパターンが残された。最後に、１５０℃で５分間のホットプレートベーキングを現像後に実施した。図１９は、４４ｎｍピッチでパターン化されて得られた２２ｎｍホールのＳＥＭ画像を示す。

【０１０８】

実施例５　－　混合アルキル配位子を有するフォトレジスト溶液の調製

この実施例には混合アルキル配位子を含む前駆体溶液の配合が記載されており、パターニングのためのこれらの配合物の有効性は、以下の実施例に記載される。

【０１０９】

ｔ－ブチルスズ酸化水酸化物加水分解物（１）は、実施例１において上記した方法に従ってｔ－ブチルトリス（ジエチルアミド）スズから調製した。気密性シリンジを用いて、４．４ｇ（１１ｍｍｏｌ）のｔ－ブチルトリス（ジエチルアミド）スズを１５０ｍＬのＤＩ H_2O（１８ＭΩ）に添加し、直ぐに沈殿物が形成し、これを５分間放置させた。得

られたスラリーを３０分間撹拌してから、Ｎｏ．１のろ紙（Ｗｈａｔｍａｎ）により吸引ろ過し、１回６０ｍＬのＤＩ　H_2Oにより３回すすいだ。ろ過およびすすぎの後に保持された固体を真空（約５トル）下、室温で１７時間乾燥させて、１．８５ｇの粉末固体の加水分解物ｔ－ブチルスズ酸化水酸化物（１）を得た。

【０１１０】

ｉ－プロピルスズ酸化水酸化物加水分解物（３）は、実施例２において上記した方法によって同様に調製した。９．６５ｇ（３６ｍｍｏｌ）量のｉ－プロピルスズ三塩化物（ｉ－ＰｒＳｎCl_3，Ｇｅｌｅｓｔ）を２２０ｍＬの０．５ＭのＮａＯＨ（水）に激しく撹拌しながら迅速に添加し、すぐに沈殿物が生じた。得られた混合物を室温で１．２５時間撹拌してから、２枚のＮｏ．５のろ紙（Ｗｈａｔｍａｎ）により吸引ろ過した。保持された固体を１回約３０ｍＬのＤＩ　H_2Oにより３回洗浄した後、真空（約５トル）下、室温で１６時間乾燥させた。

【０１１１】

ｔ－ブチルスズ酸化水酸化物加水分解物（１）およびｉ－プロピルスズ酸化水酸化物加水分解物（３）の別個の溶液を、それぞれの粉末から調製した。１．０４ｇ量の乾燥粉末ｔ－ブチルスズ酸化水酸化物加水分解物を１００ｍＬのメタノール（ＡＣＳ，９９．８％）に添加し、２４時間撹拌し、そこで混合物を０．４５ｕｍのＰＴＦＥフィルタによりシリンジろ過して、不溶性粒子を除去した。溶媒を蒸発させ、続いて空気中７００℃において残留固体を熱分解した後の残留質量のサンプルは、化学量論的にSnO_2に転換されたと仮定して、０．０３５Ｍの初期Ｓｎ濃度と一致した。ｉ－プロピルスズ酸化水酸化物加水分解物（３）の溶液は、３．１２９ｇの乾燥粉末を８０ｍＬの４－メチル－２－ペンタノール（ＡｌｆａーＡｅｓａｒ，９９％）に撹拌しながら添加することによって調製した。６時間撹拌した後、混合物を活性化４Åモレキュラーシーブ上で６０時間乾燥させた後、０．２ｕｍのＰＴＦＥ膜フィルタにより真空ろ過して、不溶性材料を除去した。溶液のＳｎ濃度は、酸化物への熱分解により０．１６Ｍであることが分かった。

【０１１２】

フォトレジスト配合物Ａ～Ｆ（表２）は、ｔ－ブチルスズ酸化水酸化物加水分解物（１）のメタノール溶液をｉ－プロピルスズ酸化水酸化物加水分解物（３）の４－メチル－２－ペンタノール溶液と混合し、得られた混合物を表２に明記される体積に従って純粋な溶媒で希釈することによって調製した。得られた溶液は、ｉ－$PrSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$およびｔ－$BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$加水分解物のブレンドとして特徴付けされ、ここで、ｔ－$BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$の割合は、全Ｓｎ濃度に対して表される。

【０１１３】

【表２】

表２

配合物	添加体積(mL)				全 Sn に対する t-Bu-Sn (%)
	メタノール	4-メチル 2-ペンタノール	溶液 3	溶液 1	
A	0	0	0	5	100
B	0	0.75	0.5	3.75	62
C	0	0.45	0.8	3.75	50
D	1.033	0.517	1.15	2.3	30
E	0	1.5	1.5	2	22
F	0	2.75	2.25	0	0

【０１１４】

実施例６　－　混合アルキル配位子前駆体を用いたレジストコーティング、膜処理、ネガ型画像形成

混合配位子有機スズ酸化水酸化物フォトレジストを用いて、極紫外放射線への曝露によりネガ型パターンを生成した。この実施例は、混合アルキル配位子を有する実施例５からの前駆体溶液を用いるパターニングを研究する。

【０１１５】

天然の酸化物表面を有するシリコンウェハ（１００ｍｍ直径）を、薄膜付着のための基板として使用した。レジスト付着の前にヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）蒸気プライムによりＳｉ基板を処理した。実施例５からのレジスト配合物Ａ～Ｆを２０００～２５００ｒｐｍで基板上にスピンコーティングし、ホットプレート上、１００℃で２分間ベーキングした。コーティングおよびベーキング後の膜厚は、偏光解析法により約３０ｎｍであると測定された。被覆基板を極紫外放射線に曝露した（Ｌａｗｒｅｎｃｅ Ｂｅｒｋｅｌｅｙ Ｎａｔｉｏｎａｌ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ Ｍｉｃｒｏ Ｅｘｐｏｓｕｒｅ Ｔｏｏｌ）。１３．５ｎｍ波長の放射線、ダイポール照明、およびアパーチャー０．３を用いて、ウェハ上に３４ｎｍピッチで１７ｎｍのラインおよびスペースのパターンを投射した。次に、ホットプレート上で１７０℃において２分間、パターン化レジストおよび基板に曝露後ベーキング（ＰＥＢ）を行った。次に曝露したフィルムを２－ヘプタノン中に１５秒間浸漬し、同じ現像剤でさらに１５秒間すすいで、ネガ型画像、すなわち、コーティングの非曝露部分が除去された画像を形成した。最後に、１５０℃で５分間のホットプレートベーキングを現像後に実施した。

【０１１６】

図２０は、３４ｎｍピッチでパターン化されて得られたレジストラインのＳＥＭ画像を示す。ＳｕＭＭＩＴ分析ソフトウェア（ＥＵＶ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）を使用して、レジスト配合物Ａ～Ｆを用いてパターン化された１７ｈｐラインのＳＥＭ画像から、レジストの限界寸法（ＣＤ）およびライン幅ラフネス（ＬＷＲ）を抽出した。各配合物についてのＬＷＲおよびサイズ線量（E_{size}）のプロットは、図２１に示される。ｔ－$BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$の割合が増大されるにつれて、配合物にわたって線量が低下する明白な傾向（円形ドット）が観察される。さらに、ブレンドされた配合物についての図２１のＬＷＲ（三角形ドット）は、それぞれ、純粋なｔ－$BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$およびｉ－$PrSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$配合物ＡおよびＦよりも実質的に低い。

【０１１７】

実施例７　－　イソプロピルトリス（ジメチルアミド）スズ前駆体によるイソプロピルスズ酸化水酸化物加水分解物の調製

水反応性前駆体のイソプロピルトリス（ジメチルアミド）スズ（ｉ－$PrSn(NMe_2)_3$）を不活性雰囲気下で合成し、続いて、ｉ－$PrSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$加水分解物を形成するために１）大気中の水分および２）液体H_2Oを用いる２つの方法で加水分解した。

【０１１８】

アルゴン下、１Ｌのシュレンク型丸底フラスコに$LiNMe_2$（８１．７５ｇ、１．６ｍｏｌ、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）および無水ヘキサン（７００ｍＬ、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）を入れて、スラリーを形成した。大型撹拌子を加え、容器を密閉した。アルゴンの正圧下の添加漏斗に、シリンジを介してｉ－$PrSnCl_3$（１３４．３ｇ、０．５ｍｏｌ、Ｇｅｌｅｓｔ）を入れ、反応フラスコに取り付けた。フラスコを－７８℃に冷却し、ｉ－$PrSnCl_3$を２時間にわたって滴下した。反応を撹拌しながら一晩で室温まで戻し、固体沈殿物を沈降させた。沈降したら、インラインのカニューレフィルタにより反応溶液をアルゴンの正圧下でろ過した。溶媒を真空下で除去し、残渣を減圧下で蒸留（５０～５２℃、１．４ｍｍＨｇ）して、淡黄色の液体を得た（１１０ｇ、収率７５％）。Ｂｒｕｋｅｒ ＤＰＸ－４００（４００ＭＨｚ、ＢＢＯプローブ）スペクトロメータにおいて収集したC_6D_6溶媒中の留出物の^1Hおよび^{119}SnＮＭＲスペクトルは、図２２および図２３にそれぞれ示される。図２２に示されるように、観察された^1H共鳴（ｓ，２．８２ｐｐｍ，－$N(CH_3)_2$；ｄ　１．２６ｐｐｍ，－CH_3；ｍ，１．

６０ｐｐｍ，－ＣＨ）は、^{i}ＰｒＳｎ（ＮＭｅ$_2$）$_3$の予測スペクトルと一致した。図２３に示されるように、－６５．４ｐｐｍにおける主要な^{119}Ｓｎ共鳴は単一のスズ環境を有する主要生成物と一致し、化学シフトは、報告されるモノアルキルスズアミド化合物に相当する。

【０１１９】

ｉ－プロピルスズ酸化水酸化物加水分解物は、２つの異なる方法を用いるＨ$_2$Ｏ加水分解により、ｉ－プロピルトリス（ジメチルアミド）スズ（ｉ－ＰｒＳｎ（ＮＭｅ$_2$）$_3$）から調製した。

【０１２０】

方法１：

気密性シリンジを用いて、２３．４ｇ（７９．６ｍｍｏｌ）のｉ－プロピルトリス（ジメチルアミド）スズ（ｉ－ＰｒＳｎ（ＮＭｅ$_2$）$_3$）を１５０ｍＬのｎ－ヘキサン（ＨＰＬＣグレード、＞９９．５％ヘキサン、＞９５％ｎ－ヘキサン）に添加して不透明な懸濁液を形成し、これを空気中で５分間撹拌してから、直径１５０ｍｍの６つのペトリ皿に等体積で注いだ。空気中で１．５時間、溶媒を蒸発させながら懸濁液を大気中の水分と反応させると粗固体が残り、これを回収し、結合させ、真空下で１５時間乾燥させて、１５．８ｇの固体加水分解物を得た（化合物３、実施例２）。同じ手順により調製された加水分解物粉末の元素分析（ＵＣ Ｂｅｒｋｅｌｅｙ Ｍｉｃｒｏａｎａｌｙｔｉｃａｌ Ｆａｃｉｌｉｔｙ）は、１８．９１％Ｃ、４．２４％Ｈ、および０．５１％Ｎ（質量）の組成物を戻し、ジメチルアミド配位子の実質的な加水分解および得られたアルキルアミンの蒸発と一致した。結果はＣ$_3$Ｈ$_8$Ｏ$_2$Ｓｎの計算値：１８．５０％Ｃ、４．１４％Ｈ、０．００％Ｎ、および６０．９４％Ｓｎ（質量）と一致する。乾燥空気中の同じサンプルの熱重量分析（図２４）は、ＳｎＯ$_2$への完全分解を仮定して、５００℃における残留重量（７５．９％）に基づいて、約６０％（質量）のＳｎ組成物を示す。同じ分解の質量スペクトル分析（図２５）は、－Ｃ$_3$Ｈ$_6$の存在を示す。まとめると、これらの結果は、ｉ－ＰｒＳｎＳｎＯ$_{(3/2-x/2)}$（ＯＨ）$_x$（式中、ｘ≒１）の経験的な組成、および少量の残留ジメチルアミドの存在の可能性と一致する。

【０１２１】

方法２：

気密性シリンジを用いて、１．０ｇ（３．４ｍｍｏｌ）のｉ－プロピルトリス（ジメチルアミド）スズ（ｉ－ＰｒＳｎ（ＮＭｅ$_2$）$_3$）を、激しく撹拌しながら直接１５ｍＬのＤＩ Ｈ$_2$Ｏ（１８．２ＭΩ）に迅速に添加してスラリーを形成し、これをさらに６０分間撹拌した。次に、このスラリーを０．７μｍのフィルタにより真空ろ過し、保持された固体を１０ｍＬのＤＩ Ｈ$_2$Ｏで洗浄した。次に、固体を回収し、１６時間真空乾燥させて、０．７ｇの固体加水分解物を得た。同じ手順で調製された加水分解物粉末において乾燥空気中で実施された熱重量分析（図２６）は、同様に、３（実施例２）のｉ－ＰｒＳｎＳｎＯ$_{(3/2-x/2)}$（ＯＨ）$_x$（式中、ｘ≒１）の経験的な組成と一致する。３のＳｎＯ$_2$への完全分解に基づいて予測されるように、段階的な脱水（５０～１７５℃、約９５．７％残留重量）および脱アルキル化／燃焼（２００～５００℃、約７７％残留重量）に起因する重量損失が観察される。

【０１２２】

実施例８ － 有機スズ酸化水酸化物フォトレジスト溶液の微量金属分析

レジスト前駆体溶液は、前の実施例の方法１に従って調製した１５．８ｇの乾燥粉末を８１０ｍＬの４－メチル－２－ペンタノール（Ｈｉｇｈ Ｐｕｒｉｔｙ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ）に添加し、２４時間撹拌することによって調製した。撹拌の後、混合物を０．２２μｍのＰＴＦＥフィルタにより吸引ろ過して、不溶性材料を除去した。溶媒を蒸発させ、続いて空気中７００℃において固体をか焼した後の残留質量のサンプルは、化学量論的にＳｎＯ$_2$に転換されたと仮定して、０．０７２Ｍの初期Ｓｎ濃度と一致した。

【０１２３】

上記のレジスト前駆体溶液中の微量金属濃度を、水酸化ナトリウム水およびｉ－プロピ

ルスズ三塩化物を用いて調製された加水分解物に対して評価した。上記で調製した０．０７２Ｍ溶液を、４－メチル－２－ペンタノールを用いてさらに０．０４２Ｍ（Ｓｎ）まで希釈した。実施例２に記載されるようにＮａＯＨ水によるｉ－ＰｒＳｎＣｌ$_3$の加水分解によって、第２のｉ－プロピルスズ酸化水酸化物前駆体溶液を調製し、同じ高純度の４－メチル－２－ペンタノールを用いて０．４２ＭのＳｎになるように希釈した。１０十億分率（ｎｇ／ｇ）の検出下限（ＬＤＬ）を有する誘導結合プラズマ質量分析（ＩＣＰ－ＭＳ，Ｂａｌａｚｓ　Ｎａｎｏａｎａｌｙｓｉｓ，Ｆｒｅｍｏｎｔ，ＣＡ）を用いて両方の溶液のアリコートを分析し、２２の金属の濃度を決定した。これらの分析の結果は表３・４に示される。いずれの場合も、分析した金属全ての濃度は、ナトリウム（Ｎａ）を除いて１０ｐｐｂ未満であった。ＮａＯＨ（水）を用いて調製された加水分解物を含有するレジスト溶液（Ａ）は、１８ＭΩのＤＩ　H_2Oによる３回の洗浄の後でも、３４，０００ｐｐｂの残留ナトリウムを含有することが分かった。対照的に、ｉ－プロピル（トリス）ジメチルアミドスズの加水分解物から調製されたレジスト溶液（Ｂ）は、無アルカリ加水分解により予測されるように、１０ｐｐｂ未満のＮａを含有することが分かった。

【０１２４】

１０ｐｐｂのＬＤＬを有するＩＣＰ－ＭＳで測定したときのｉ－ＰｒＳｎＳｎＯ$_{(3/2-x/2)}$（ＯＨ）$_x$フォトレジスト前駆体溶液中の微量金属濃度は表３・４に示される。

【０１２５】

【 表３ 】

表 3

金属		濃度, ppb (ng/g) レジスト 前駆体 A i-PrSnCl$_3$ / NaOH	レジスト 前駆体 B i-PrSn(NMe$_2$)$_3$ / 空気
アルミニウム	(Al)	< 10	< 10
ヒ素	(As)	< 10	< 10
バリウム	(Ba)	< 10	< 10
カドミウム	(Cd)	< 10	< 10
カルシウム	(Ca)	< 10	< 10
クロム	(Cr)	< 10	< 10
コバルト	(Co)	< 10	< 10
銅	(Cu)	< 10	< 10
金	(Au)	< 10	< 10
鉄	(Fe)	< 10	< 10
リチウム	(Li)	< 10	< 10
マグネシウム	(Mg)	< 10	< 10
マンガン	(Mn)	< 10	< 10

【 ０１２６ 】

【 表４ 】

ニッケル	(Ni)	< 10	< 10
パラジウム	(Pd)	< 10	< 10
カリウム	(K)	< 10	< 10
銀	(Ag)	< 10	< 10
ナトリウム	(Na)	34,000	< 10
チタン	(Ti)	< 10	< 10
タングステン	(W)	< 10	< 10
バナジウム	(V)	< 10	< 10
亜鉛	(Zn)	< 10	< 10

【０１２７】
実施例９　－　微量金属汚染の少ないフォトレジストの膜コーティング、処理、およびネガ型画像形成
天然の酸化物表面を有するシリコンウェハ（１００ｍｍ直径）を、薄膜付着のための基板として使用した。レジスト付着の前にヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）蒸気プライムによりＳｉ基板を処理した。実施例８からの０．０７２Ｍのレジスト溶液を、０．４５ｎｍシリンジフィルタを通して基板上に分配し、１５００ｒｐｍでスピンコーティングし、ホットプレート上、１００℃で２分間ベーキングした。コーティングおよびベーキング後の膜厚は、偏光解析法により約２５ｎｍであると測定された。被覆基板を極紫外放射線に曝露した（Ｌａｗｒｅｎｃｅ　Ｂｅｒｋｅｌｅｙ　Ｎａｔｉｏｎａｌ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ　Ｍｉｃｒｏ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｔｏｏｌ）。１３．５ｎｍ波長の放射線、ダイポール照明、およびアパーチャー０．３を用いて、ウェハ上に３４ｎｍピッチで１７ｎｍのラインおよびスペースのパターンを投射した。次に、ホットプレート上で１８０℃において２分間、パターン化レジストおよび基板に曝露後ベーキング（ＰＥＢ）を行った。次に曝露したフィルムを２－ヘプタノン中に１５秒間浸漬し、同じ現像剤でさらに１５秒間すすいで、ネガ型画像、すなわち、コーティングの非曝露部分が除去された画像を形成した。最後に、１５０℃で５分間のホットプレートベーキングを現像後に実施した。図２７は、６０ｍＪｃｍ$^{-2}$のイメージング線量、２．９ｎｍのＬＷＲを有する３４ｎｍピッチでパターン化された１４．５ｎｍのレジストラインにより画定された、基板上の得られたレジストライン／スペースパターンのＳＥＭ画像を示す。
【０１２８】
実施例１０　－　水性有機塩基を用いたイソプロピルスズ三塩化物の加水分解によるｉ－プロピルスズ加水分解物の調製
ｉ－ＰｒＳｎＣｌ$_3$の加水分解物は、６．５ｇ（２４ｍｍｏｌ）の化合物４　ｉ－ＰｒＳｎＣｌ$_3$を１５０ｍＬの０．５Ｍの水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）水に激しく撹拌しながら迅速に添加することによって調製し、すぐに沈殿物が生じた。ＴＭＡＨは、導入される金属汚染が少ないように、配合物中に金属カチオンを含まない。得られた混合物を室温で１時間撹拌してから、Ｎｏ．１のろ紙（Ｗｈａｔｍａｎ）により吸引ろ

過した。保持された固体を１回約２５ｍＬのＤＩ　H_2Oにより３回洗浄した後、真空（約５トル）下、室温で１２時間乾燥させた。乾燥粉末加水分解物の元素分析（１８．６７％Ｃ、４．２２％Ｈ、０．０３％Ｎ、０．９０％Ｃｌ；Ｍｉｃｒｏａｎａｌｙｓｉｓ，Ｉｎｃ．；Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＤＥ）は、加水分解およびすすぎの際の塩化物イオンの実質的な除去と一致し、さらに、一般的な化学量論のｉ－ＰｒＳｎＳｎ$O_{(3/2-x/2)}$（ＯＨ）$_x$（式中、ｘ≒１）と一致した（$C_3H_8O_2Sn$の計算値：１８．５０％Ｃ、４．１４％Ｈ、０．００％Ｎ、０．００％Ｃｌ）。同じ手順で調製された加水分解物粉末のＴＧＡ－ＭＳ分析（乾燥空気）（図２８および２９）も同じように一致する。SnO_2への完全分解に基づいて予測されるように、段階的な脱水（５０～１７５℃、残留重量約９７．０％）および脱アルキル化／燃焼（２００～５００℃、残留重量約７７．５％）に起因する重量損失が観察される。この実験は低金属汚染について特に試験するために実行されたものではないが、本明細書において伴われる実施例で実証されるように、実験は、金属汚染が少ない生成物ｔ－アミルスズ酸化水酸化物が合成される能力を示すように設計される。

【０１２９】

実施例１１　－　アルキルスズトリス（アルキニド）の水性加水分解によるアルキルスズ酸化水酸化物加水分解物の調製

ｔ－アミルスズ酸化水酸化物加水分解物、ｔ－ＡｍｙｌＳｎ$O_{(3/2-x/2)}$（０＜ｘ＜３）（化合物６）は、（１，１－ジメチルプロピル）スズトリス（フェニルアセチリド）、ｔ－ＡｍｙｌＳｎ（Ｃ≡ＣＰｈ）$_3$（化合物７）の水性加水分解により調製した。

【０１３０】

スズテトラ（フェニルアセチリド）、Ｓｎ（Ｃ≡ＣＰｈ）$_4$、化合物８は、参照によって本明細書中に援用されるＬｅｖａｓｈｏｖ，Ａ．Ｓ．；Ａｎｄｒｅｅｖ，Ａ．Ａ．；Ｋｏｎｓｈｉｎ，Ｖ．Ｖ．Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ　Ｌｅｔｔｅｒｓ，５６，２０１５，５６，１８７０－１８７２において報告されるように合成した。次に、Ｊａｕｍｉｅｒらの方法（Ｊａｕｍｉｅｒ　Ｐ．；Ｊｏｕｓｓｅａｕｍｅ，Ｂ．；Ｌａｈｃｉｎｉ，Ｍ．Ａｎｇｅｗａｎｄｔｅ　Ｃｈｅｍｉｅ、Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｅｄｉｔｉｏｎ，３８，１９９９，４０２－４０４、参照によって本明細書中に援用される）を修正することによって、化合物８の金属交換反応により化合物７を調製した：１５０ｍＬのフラスコ中で、Ｓｎ（Ｃ≡ＣＰｈ）$_4$（９．５３ｇ／１９．３３ｍｍｏｌ）を無水トルエン（８０ｍＬ）に溶解させた。次に、溶液全体に窒素を１０分間バブリングし、溶液を氷浴中で冷却した。次に、エーテル中の１，１－ジメチルプロピルマグネシウムブロミド溶液（３０ｍＬ／１Ｎ）を液滴で添加した。溶液を室温まで温め、２時間撹拌した。次に、反応混合物をシリカによりろ過し、真空下で凝縮させた。得られた固体を無水ヘキサン中で超音波処理し、ろ過し、上澄みを真空下で凝縮させた。次に、得られたワックス状の固体を－１０℃で約２時間にわたって２０％のメタノール水（ｖ／ｖ）から再結晶させた。この方法で合成された化合物ｔ－ＡｍｙｌＳｎ（Ｃ≡ＣＰｈ）$_3$の代表的な^{119}Ｓｎおよび^{1}ＨＮＭＲスペクトルは、図３０および図３１に見出される。図３０は^{1}ＨＮＭＲスペクトルを示す。図３１は^{119}ＳｎＮＭＲスペクトルを示す。

【０１３１】

ｔｅｒｔ－アミルスズ酸化水酸化物、ｔ－ＡｍｙｌＳｎ$O_{(3/2-x/2)}$（ＯＨ）$_x$（式中、０＜ｘ＜３）（化合物６）は、非分枝状アルキルスズアルキニドについて記載されるＪａｕｍｉｅｒらの方法を適応させることによって、H_2Oを用いる^{t}ＡｍｙｌＳｎ（Ｃ≡ＣＰｈ）$_3$の加水分解により調製した。参照によって本明細書中に援用されるＣｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｍｕｎｉｃａｔｉｏｎｓ，１９９８，３６９－３７０。５０ｍＬのフラスコ中で、ｔ－ＡｍｙｌＳｎ（Ｃ≡ＣＰｈ）$_3$をテトラヒドロフラン（２０ｍＬ／２％の水）および０．５ｍＬの水に溶解させた。溶液を室温で２日間撹拌し、沈殿物を回収し、クロロホルムに溶解させた。得られた溶液を０．２μｍのＰＴＦＥフィルタによりろ過し、溶媒を真空下で除去した。代表的な^{119}Ｓｎ（図３２）および^{1}ＨＮＭＲスペ

クトル（図３３）をＣＤＣｌ$_3$中で収集した。－３４０．６５および－４８９．２９ｐｐｍで観察された^{119}Ｓｎ共鳴はそれぞれ、[（ＲＳｎ）$_{12}$Ｏ$_{14}$（ＯＨ）$_6$]（ＯＨ）$_2$の形態のクロソ型十二量体クラスタにおける５配位および６配位のスズ原子に特徴的である。^{1}Ｈ共鳴は同様に２つの化学環境における１，１－ジメチルプロピル配位子の存在を示し、重要なことには、図３２および図３３に対してごく弱いフェニル共鳴（７．２９～７．６０ｐｐｍ）しか観察されず、これは、ほぼ完全な加水分解およびフェニルアセチリド配位子の除去を示す。この実験は低金属汚染について特に試験するために実行されたものではないが、本明細書において伴われる実施例で実証されるように、実験は、金属汚染が少ない生成物ｔ－アミルスズ酸化水酸化物が合成されることを可能にする合成手法を提供する。

【０１３２】

実施例１２　－　電子ビーム曝露を用いたレジストコーティング、膜処理、ネガ型画像形成

ｔ－ＢｕＳｎＯ$_{(3/2-x/2)}$（ＯＨ）$_x$およびｉ－ＰｒＳｎＳｎＯ$_{(3/2-x/2)}$（ＯＨ）$_x$レジスト前駆体溶液は、実施例３に記載されるように調製した。溶液をスピンコーティングし、表４に要約されるプロセスパラメータで電子ビームリソグラフィを用いてパターン化した。天然の酸化物表面を有するシリコンウェハ（２５ｘ２５ｍｍ^2）を、薄膜付着のための基板として使用した。レジストコーティングの前に、１５ミリトルにおいて２５ＷのＯ$_2$プラズマ中で１分間、基板を洗浄した。０．４５ｎｍシリンジフィルタを通して前駆体溶液を基板上に分配し、指示されるｒｐｍで３０秒間スピンコーティングし、ホットプレート上、指示される温度で２分間ベーキングした（適用後ベーキング、ＰＡＢ）。コーティングおよびベーキング後の膜厚は偏光解析法により測定した。指定される線量でライン／スペースパターンを形成するようにラスターされた３０ｋｅＶの電子ビームに被覆基板を曝露した。次に、表４に示される温度においてホットプレート上で２分間、パターン化レジストおよび基板に曝露後ベーキング（ＰＥＢ）を行った。次に曝露したフィルムを現像剤中に１５秒間浸漬し、同じ現像剤でさらに１５秒間すすいで、ネガ型画像、すなわち、コーティングの非曝露部分が除去された画像を形成した。最後に、１５０℃で５分間のホットプレートベーキングを現像後に実施した。図３４は、３２ｎｍ（上側）および２８ｎｍ（下側）のピッチで基板上に得られたレジストライン／スペースパターンのＳＥＭ画像を示す。

【０１３３】

【 表５ 】

表 4

レジスト前駆体配合物	t-BuSnO$_{(3/2-x/2)}$(OH)$_x$	i-PrSnSnO$_{(3/2-x/2)}$(OH)$_x$
溶媒	メタノール	4-メチル-2-ペンタノール
コーティング速度(rpm)	1500	2500
PAB 温度(℃)	100	80
レジスト膜厚(nm)	40	31
PEB 温度(℃)	170	120
現像剤	2-ヘプタノン	2-オクタノン
イメージング線量(μC cm^{-2})	1022	696
32 / 28 nm ピッチレジストラインの限界寸法 (nm)	15.2 / 13.5	16.2 / 15.1

【０１３４】

実施例１３　－　ＥＵＶ曝露によるポジ型画像形成

分枝状アルキルスズ酸化水酸化物レジストを使用して、ＥＵＶ放射線を用いてポジ型画像を生成した。実施例7に記載される方法1を用いてｉ－ＰｒＳｎＯ$_{(3/2-x/2)}$（ＯＨ）$_x$加水分解物（化合物３）を調製し、４－メチル－２－ペンタノール中に溶解させて、約０．０７ＭのＳｎ前駆体溶液を生じさせた。天然の酸化物表面を有するシリコンウェハ（１００ｍｍ直径）を、薄膜付着のための基板として使用した。コーティングの前にウェハ上でヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）蒸気プライムを実施した。前駆体溶液をピペットにより基板上に分配し、１５００ｒｐｍで３０秒間スピンコーティングし、ホットプレート上、１００℃で２分間ベーキングした。コーティングおよびベーキング後の膜厚は、偏光解析法により約２３ｎｍであると測定された。ＥＵＶ曝露は、Ｂｅｒｋｅｌｅｙ　ＭＥＴにおいて実行した。１３．５ｎｍ波長の放射線およびアパーチャー０．３における環状照明およびイメージング線量２５ｍＪｃｍ$^{-2}$を用いて、様々なピッチの一連のラインおよびスペースパターンをウェハ上に投射した。曝露後すぐに、空気中において、レジストおよび基板をホットプレート上、１５０℃で２分間ベーキングした。

【０１３５】

曝露したフィルムを０．５２ＭのＮａＯＨ水溶液中に１５秒間浸漬し、H_2Oでさらに１５秒間すすぎ、ポジ型画像、すなわちコーティングの曝露部分が除去された画像を現像した。最後に、１５０℃で５分間のホットプレートベーキングを現像後に実施した。１００ｎｍ（ａ）および６０ｎｍ（ｂ）ピッチでパターン化されたポジ型レジストラインのＳＥＭ画像は図３５において見出される。

【０１３６】

上記の実施形態は例示的なものであり、限定されることは意図されない。付加的な実施形態は特許請求の範囲の範囲内である。さらに、本発明は特定の実施形態に関して記載されたが、当業者は、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく形態および詳細の変化がなされ得ることを認識するであろう。上記文献の参照による任意の援用は、本明細書中の明確な開示に反する主題が決して援用されないように限定される。

【図１】

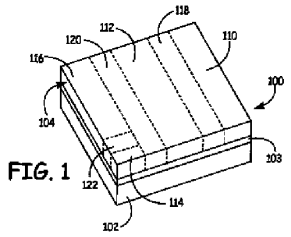


FIG. 1

【図２】

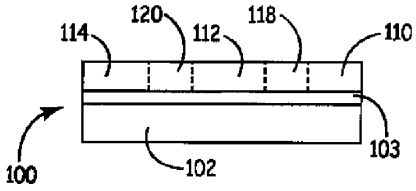


FIG. 2

【図３】

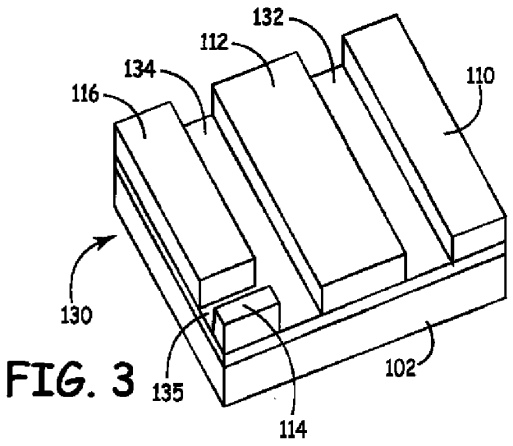


FIG. 3

【図４】

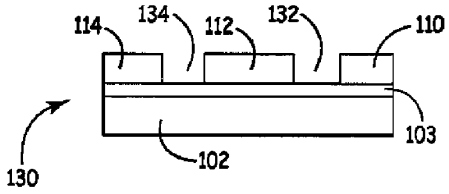


FIG. 4

【図５】

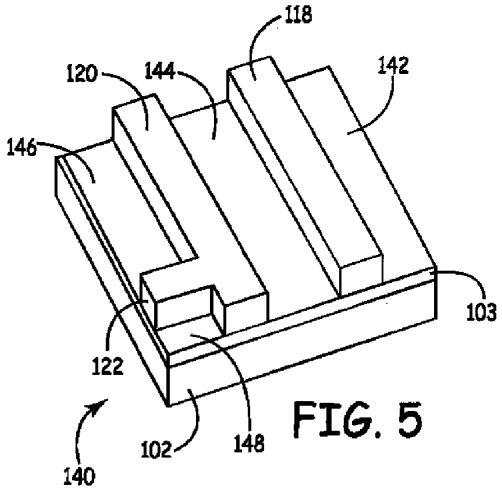


FIG. 5

【図６】

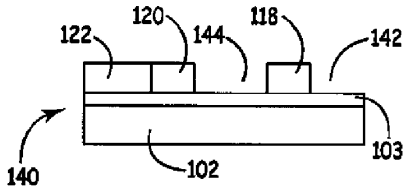


FIG. 6

【図７】

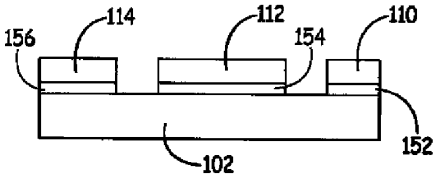


FIG. 7

【図８】

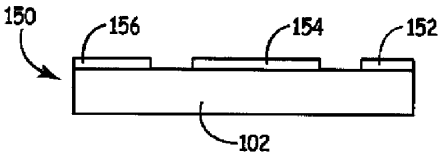


FIG. 8

【図９】

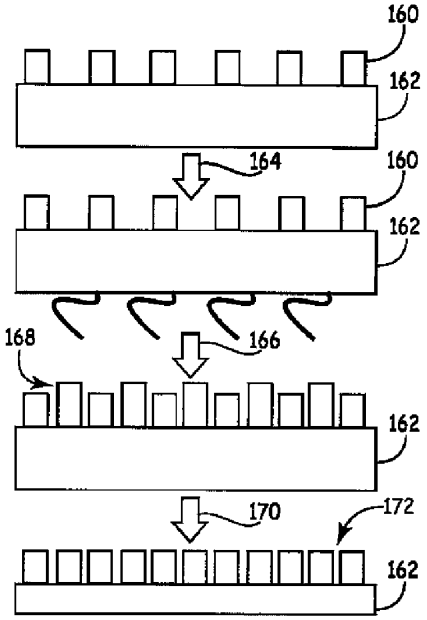


FIG. 9

【図１０】

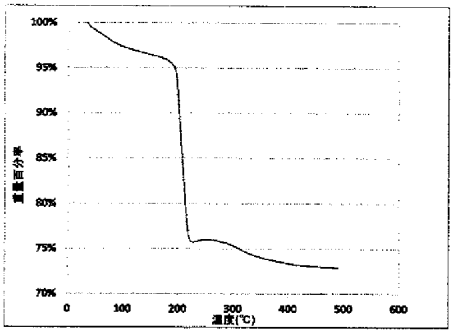


図10

【図１１】

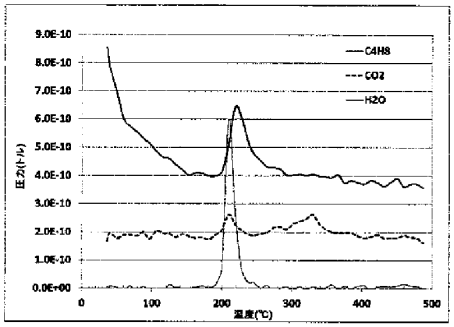


図11

【図１２】

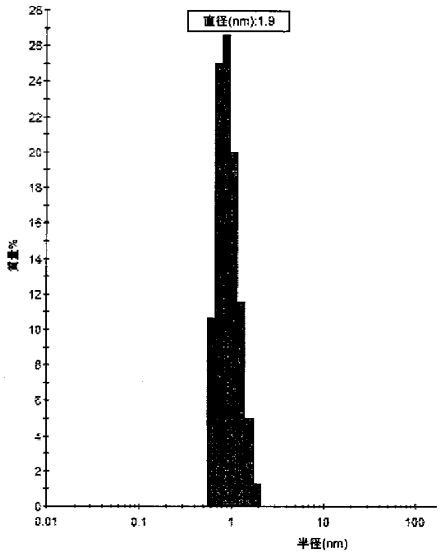


図12

【 図１ ３ 】

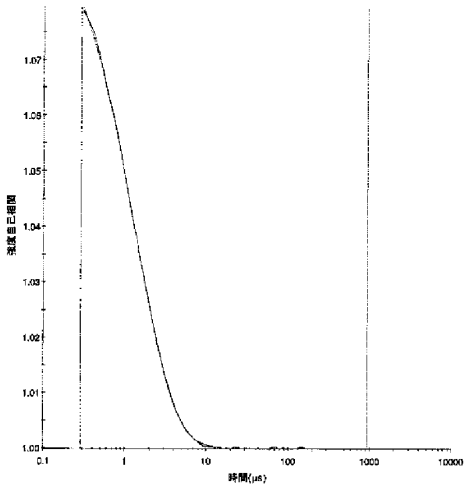


図13

【 図１ ４ 】

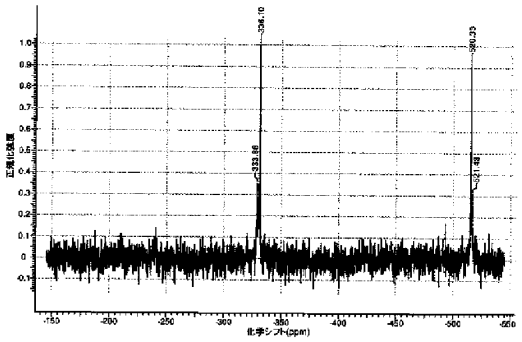


図14

【 図１ ５ 】

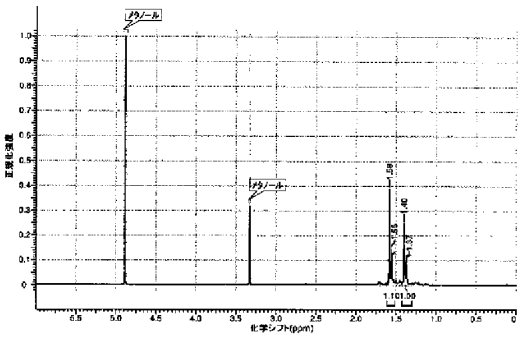


図15

【 図１ ６ 】

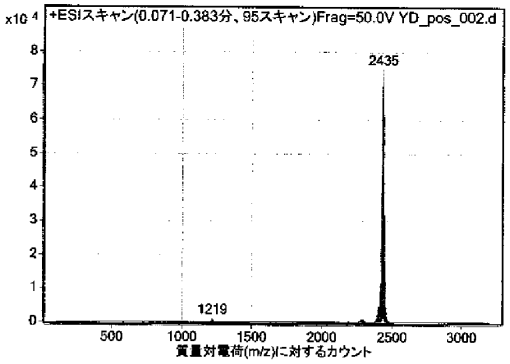


図16

【図１７】

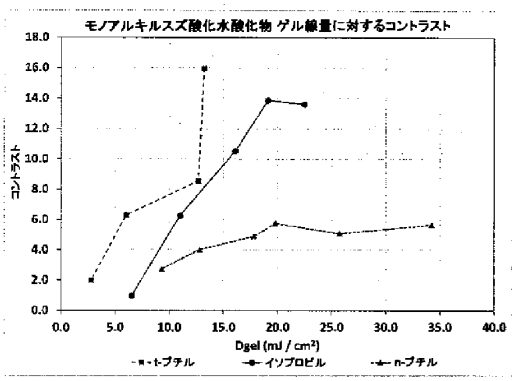


図17

【図１８】

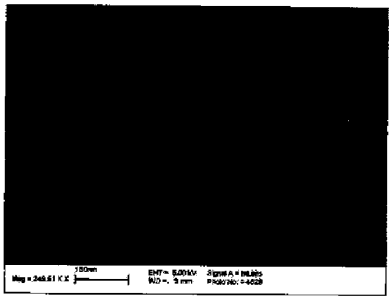


Fig. 18

【図１９】

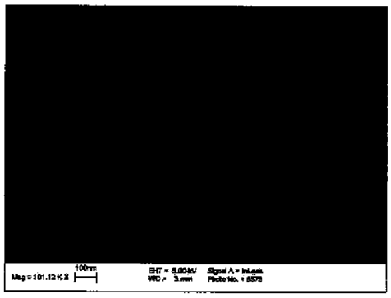
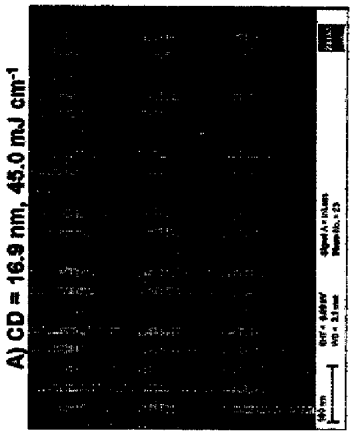
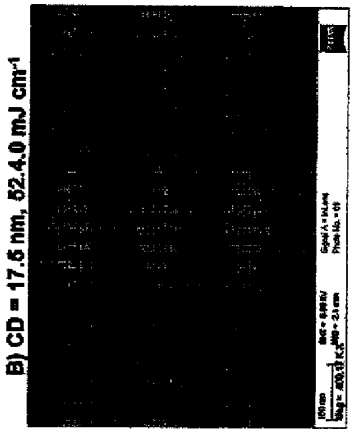


Fig. 19

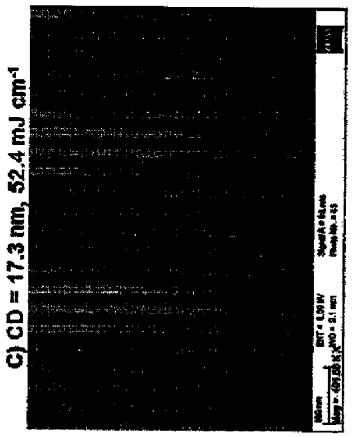
【図２０Ａ）】



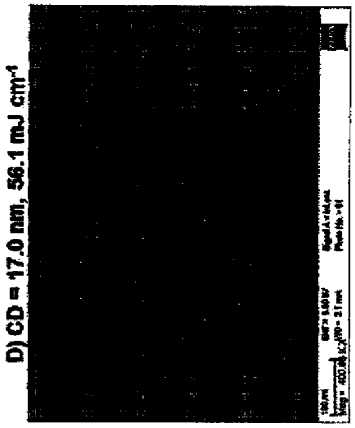
【図２０Ｂ）】



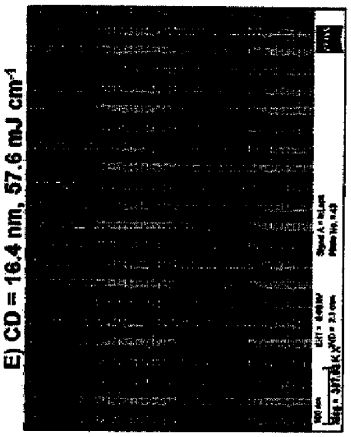
【図２０Ｃ）】



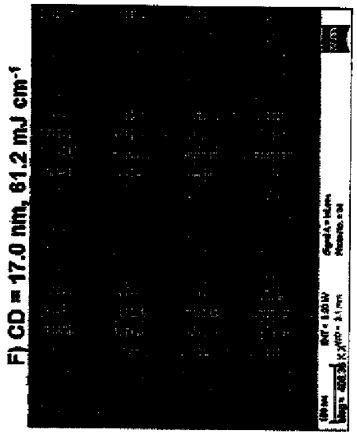
【図２０Ｄ）】



【図２０Ｅ）】



【図２０Ｆ）】



【 図２１ 】

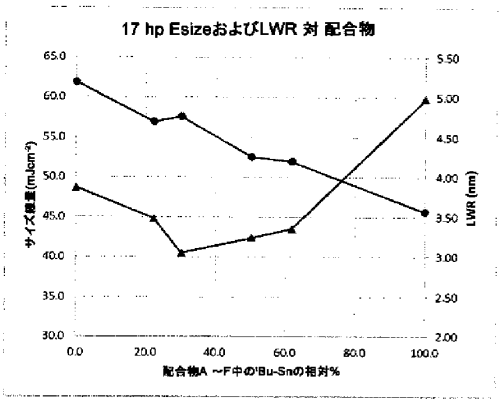


図21

【 図２２ 】

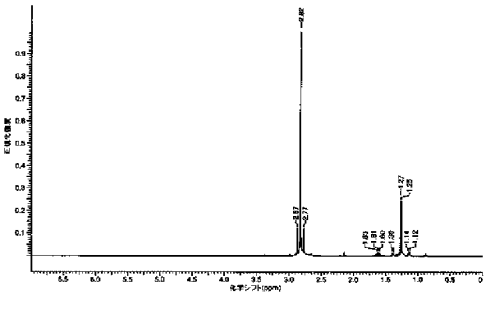


図22

【 図２３ 】

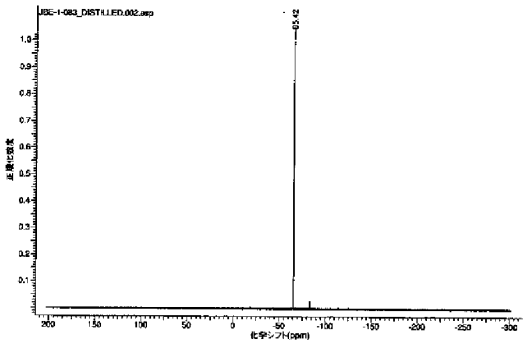


図23

【 図２４ 】

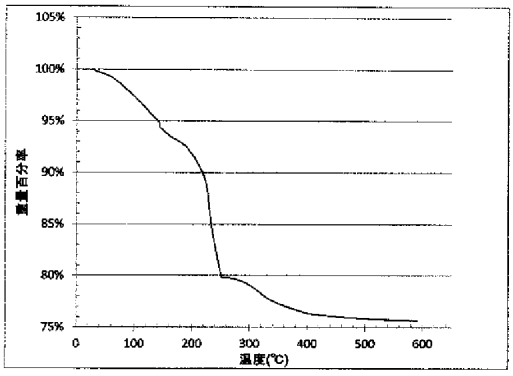


図24

【図２５】

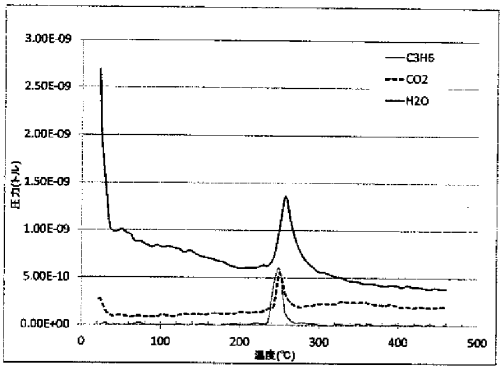


図25

【図２６】

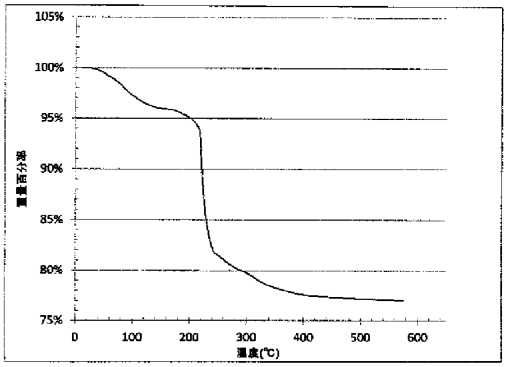


図26

【図２７】



Fig. 27

【図２８】

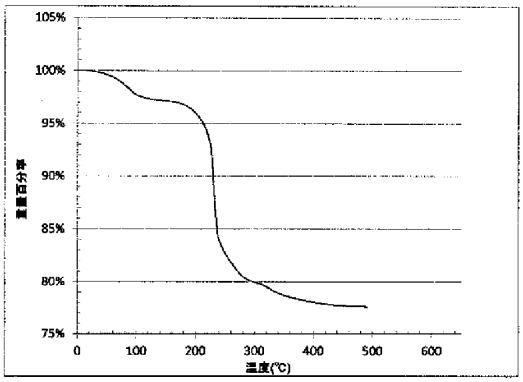


図28

【 図２９ 】

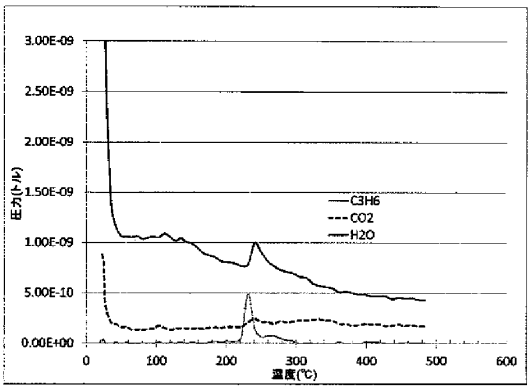


図29

【 図３０ 】

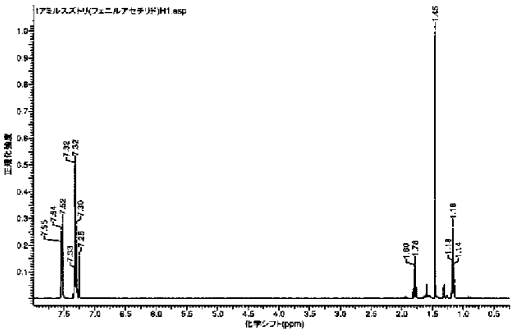


図30

【 図３１ 】

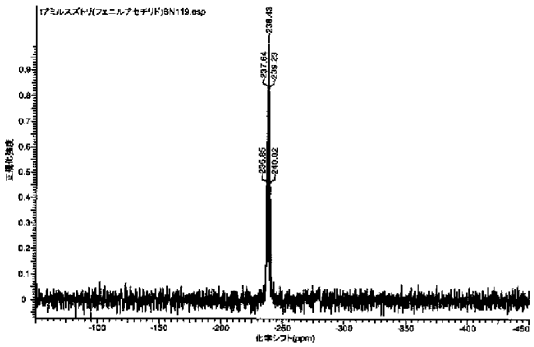


図31

【 図３２ 】

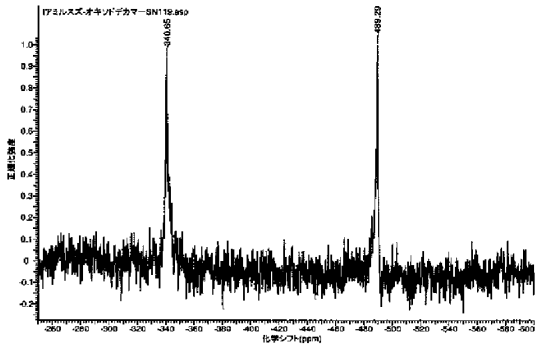


図32

【 図３３ 】

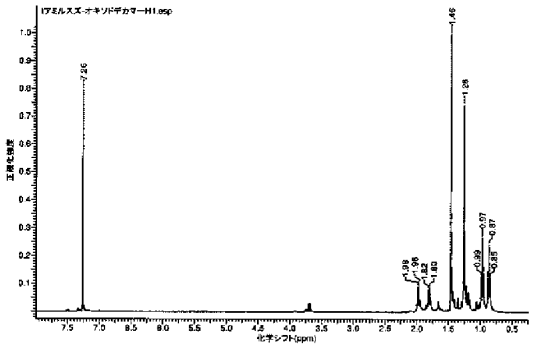


図33

【 図３４ 】

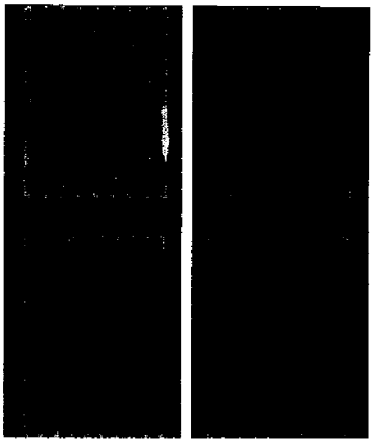


Fig. 34

【 図３５ 】

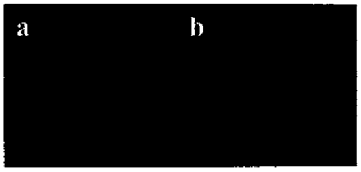


Fig. 35

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 15/56866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(8) - C07F 7/22; G03F 7/004; H05K 3/02 (2016.01)
CPC - C07F7/2232; H01L21/314
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC(8): C07F 7/22; G03F 7/004; H05K 3/02 (2016.01)
CPC: C07F 7/2232; H01L 21/314

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
USPC: 556/89; 430/270.1; 430/313 (key word limited; see search terms below)

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
PatBase, Google Patents, Google Scholar
Search terms used: organotin oxide, hydroxide, tert-butyl, isopropyl, coating, radiation, resist, photoresist

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X — Y	WO 2014/150411 A1 (THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY) 25 September 2014 (25.09.2014); para [0007], [0044], [0056]	1-2 — 3, 6-8, 25-27
Y	US 3,635,853 A (STAMM) 18 January 1972 (18.01.1972); col 2 ln 63-72	3, 6-8
Y	US 2011/0186268 A1 (DEELMAN et al.) 07 July 2011 (07.07.2011); para [0001], [0012]	25-27
A	WO 1998/015009 A1 (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 16 April 1998 (16.04.1998); entire document	1-2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐

* 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	Date of mailing of the international search report
28 January 2016	05 FEB 2016
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 15/56865

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 4-5, 9-11, 15-17, 23-24 and 28
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
--Please see attached sheet--

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-3, 6-8 and 25-27

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (2)) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 15/56865

Attachment to Box.No.III:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1.

Group I: Claims 1-3, 6-8 and 25-27, directed to a coating solution comprising an organic solvent and an organometallic compound represented by the formula RSnO(3/2-x/2)(OH)x where (0 < x < 3), where R is an alkyl group or cycloalkyl group with 3-31 carbon atoms, where the alkyl or cycloalkyl group is bonded to the tin at a secondary or tertiary carbon atom.

Group II: Claims 12-14 and 18-22, directed to a method for patterning a film on a substrate, comprising exposing the film to EUV radiation at the specified doses and a patterned structure comprising a surface and a coating associated with the surface wherein at least portions of the coating are represented by the formulation (R)zSnO2-z/2-x/2 (OH)x (O < (x+ z) < 4), where R is an alkyl group or cycloalkyl group with 3-31 carbon atoms, where the alkyl or cycloalkyl group is bonded to the tin at a secondary or tertiary carbon atom.

Group III: Claims 29-33, directed to a method for synthesizing a compound represented by the formula RSnOOH or RSnO(3/2-x/2)(OH)x (0 < x < 3), where R is an alkyl or cycloalkyl moiety having from 1 to 31 carbon atoms.

The groups of inventions listed above do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

Special Technical Features:

Group I includes the technical feature of a coating solution comprising a solvent and an organometallic compound, not required by Groups II and III.

Group II includes the technical feature of a method of patterning an organometallic film on a substrate and a patterned structure containing an organometallic formulation, not required by Groups I and III.

Group III includes the technical feature of a method of synthesizing an organometallic compound, not required by Groups I and II.

Common technical features:

Groups I-III share the technical feature of an organotin compound.

Groups I and II further share the technical feature of a coating formulation containing an organotin compound.

Groups I and III further share the technical feature of a compound of the formula, RSnO(3/2-x/2)(OH)x (0 < x < 3), where R is an alkyl or cycloalkyl moiety having from 1 to 31 carbon atoms.

These shared technical features, however, do not provide a contribution over the prior art, as being anticipated by WO 2014/150411 A1 to Ding et al. published on 25 September 2014 (hereinafter Ding).

Regarding claim 1, Ding discloses a coating solution (para [0007]: "the curable compositions described herein are particularly suited for use in the preparation of paints and coatings for a variety of substrates") comprising an organic solvent (para [0044]: "the curable coating compositions according to the invention may optionally contain a diluent, such as conventional inert organic solvents") and an organometallic compound represented by the formula RSnO(3/2-x/2)(OH)x where (0 < x < 3) where R is an alkyl group bonded to the tin at a tertiary carbon atom (para [0056]: tertiary-butyl stannoic acid).

As said composition was known in the art at the time of the invention, these cannot be considered special technical features, that would otherwise unify the inventions of Groups I-III.

The inventions of Groups I-III, therefore, lack unity under PCT Rule 13.

Note reg item 4: Claims 4-5, 9-11, 15-17, 23-24 and 28 are unsearchable because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a). These claims are, therefore, not included in the above analysis.

Form PCT/ISA/210 (extra sheet) (January 2015)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I		テーマコード (参考)
	G 0 3 F	7/20 5 2 1	
	C 0 9 D	5/00 Z	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ジェレミー・アンダーソン
アメリカ合衆国９７３３３オレゴン州コーバリス、サウスウエスト・アスター・ストリート４８８２番
(72) 発明者 ジョセフ・バートン・エドソン
アメリカ合衆国９７３３３オレゴン州コーバリス、サウスイースト・ベイショア・サークル９０８番
(72) 発明者 カイ・ジアン
アメリカ合衆国９７３３３オレゴン州コーバリス、サウスウエスト・バーディ・ドライブ１１５１番
(72) 発明者 ダグラス・エイ・ケシュラー
アメリカ合衆国９７３３０オレゴン州コーバリス、ノースウエスト・ロリ・プレイス８９２７番
(72) 発明者 マイケル・ケイ・コクシス
アメリカ合衆国９４１１４カリフォルニア州サンフランシスコ、エイティーンス・ストリート４７６１番
(72) 発明者 アラン・ジェイ・テレッキー
アメリカ合衆国９７３２１オレゴン州オールバニー、ノースウエスト・クラスター・オーク・アベニュー２０８０番
(72) 発明者 ブライアン・カーディノー
アメリカ合衆国９７３３０オレゴン州コーバリス、ノースウエスト・ウッドランド・ドライブ１５０４番

F ターム(参考) 2H197 CA09 CA10 CE01 CE10 GA01 HA03
2H225 AB03 AN11P AN12P BA01P CA12 CB14 CB18 CC01 CC03 CD05
4J038 AA011 DM001 HA161 JC41 MA07 NA20 PA17 PB09 PC01 PC08

Espacenet

Bibliographic data: JP2019500490 (A) — 2019-01-10

ORGANOTIN OXIDE HYDROXIDE PATTERNING COMPOSITIONS, PRECURSORS, AND PATTERNING

Inventor(s): スティーブン・ティ・マイヤーズ, ; ジェレミー・ティ・アンダーソン, ; ブライアン・ジェイ・カーディノー, ; ジョセフ・ビー・エドソン, ; カイ・ジアン, ; ダグラス・エイ・ケシュラー, ; アラン・ジェイ・テレッキー

Applicant(s): インプリア・コーポレイションＩｎｐｒｉａ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ

Classification: - international: *C09D185/00; C23C16/30; C23C16/455; G03F7/20; G03F7/38*

- cooperative: **C23C14/086 (US); C23C16/407 (US); C23C16/45561 (US); G03F1/22 (KR); G03F7/0025 (KR); G03F7/0042 (US); G03F7/0043 (EP, US); G03F7/031 (KR); G03F7/16 (KR); G03F7/162 (EP, US); G03F7/167 (US); G03F7/168 (EP, US); G03F7/2004 (US); G03F7/325 (US); G03F7/38 (US); G03F7/40 (US)**

Application number: JP20180518688 20161012 Global Dossier

Priority number(s): US201662297540P 20160219 ; US201562240812P 20151013 ; WO2016US56637 20161012

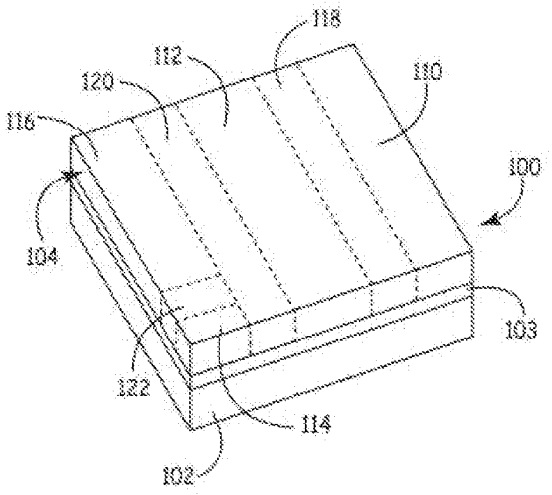
Also published as: CN108351594 (A) EP3391148 (A2) EP3391148 (A4) JP6805244 (B2) KR102204773 (B1) KR20180054917 (A) KR20210008151 (A) TW201734025 (A) US10228618 (B2) US10732505 (B1) US10775696 (B2) US2017102612 (A1) US2019137870 (A1) US2020257196 (A1) US2020371439 (A1) WO2017066319 (A2) WO2017066319 (A3) WO2017066319 (A8) WO2017066319 (A8) less

Abstract not available for JP2019500490 (A)
Abstract of corresponding document: US2017102612 (A1)

Organometallic precursors are described for the formation of high resolution lithography patterning coatings based on metal oxide hydroxide chemistry. The precursor compositions generally comprise ligands readily hydrolysable by water vapor or other

Entegris, EX1004, p. 90

OH source composition under modest conditions. The organometallic precursors generally comprise a radiation sensitive organo ligand to tin that can result in a coating that can be effective for high resolution patterning at relatively low radiation doses and is particularly useful for EUV patterning. The precursors compositions are readily processable under commercially suitable conditions. Solution phase processing with in situ hydrolysis or vapor based deposition can be used to form the coatings.



Entegris, EX1004, p. 91

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2019-500490
(P2019-500490A)
(43)公表日　平成31年1月10日(2019.1.10)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C23C 16/455	(2006.01)	C23C	16/455		2H196
G03F 7/20	(2006.01)	G03F	7/20	501	2H197
G03F 7/38	(2006.01)	G03F	7/20	521	2H225
C23C 16/30	(2006.01)	G03F	7/38	501	4J038
C09D 185/00	(2006.01)	C23C	16/30		4K030

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 46 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2018-518688 (P2018-518688)
(86)(22)出願日　平成28年10月12日 (2016.10.12)
(85)翻訳文提出日　平成30年4月11日 (2018.4.11)
(86)国際出願番号　PCT/US2016/056637
(87)国際公開番号　WO2017/066319
(87)国際公開日　平成29年4月20日 (2017.4.20)
(31)優先権主張番号　62/297,540
(32)優先日　平成28年2月19日 (2016.2.19)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　62/240,812
(32)優先日　平成27年10月13日 (2015.10.13)
(33)優先権主張国　米国 (US)

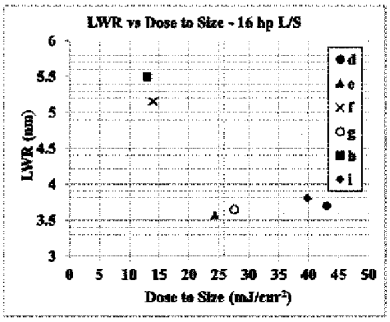
(71)出願人　511130955
インプリア・コーポレイション
Ｉｎｐｒｉａ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ
アメリカ合衆国９７３３０オレゴン州コーバリス、スウィート２０３、ノースウエスト・モンロー・アベニュー２００１番
(74)代理人　100145403
弁理士　山尾　憲人
(74)代理人　100132263
弁理士　江間　晴彦
(72)発明者　スティーブン・ティ・マイヤーズ
アメリカ合衆国９７３３０オレゴン州コーバリス、ノースウエスト・ウッドランド・ドライブ１７５５番

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機スズオキシドヒドロキシドのパターン形成組成物、前駆体およびパターン形成

(57)【要約】
金属オキシドヒドロキシド化学をベースとする高解像度リソグラフィパターン形成コーティングを作成するための有機金属前駆体が記載される。その前駆体組成物は、一般的に、穏やかな条件下で水蒸気または他のＯＨ源組成物によって容易に加水分解可能な配位子を含む。その有機金属前駆体は、一般的に、比較的低い放射線量での高解像度パターン形成に効果的であり得、かつＥＵＶパターン形成で特に有用であるコーティングをもたらし得る、スズに対する放射線感受性有機配位子を含む。それらの前駆体組成物は、商業的に好適な条件下で容易に加工可能である。インサイチューでの加水分解を用いる溶液相加工法または蒸気をベースとする堆積法が、コーティングを形成するために使用され得る。

Fig. 12



【特許請求の範囲】
【請求項１】
コーティング溶液であって、
有機溶媒；
第一の有機金属組成物であって、式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$（ここで、$0<z\leqq2$および$0<(z+x)\leqq4$である）、式$R'_nSnX_{4-n}$（ここで、ｎ＝１または２である）、またはそれらの混合物によって表され、ここで、ＲおよびＲ’が、独立して、１～３１個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、およびＸが、Ｓｎに対する加水分解性結合を有する配位子またはそれらの組合せである、第一の有機金属組成物；および
加水分解性の金属化合物であって、式MX'_v（ここで、Ｍが、元素周期表の第２～１６族から選択される金属であり、ｖ＝２～６の数であり、およびＸ’が、加水分解性のＭ－Ｘ結合を有する配位子またはそれらの組合せである）によって表される、加水分解性の金属化合物
を含む、コーティング溶液。
【請求項２】
ＭがＳｎであり、ｖ＝４である、請求項１に記載のコーティング溶液。
【請求項３】
約２～約６０モルパーセントの前記Ｓｎが前記加水分解性の金属化合物中に存在する、請求項２に記載のコーティング溶液。
【請求項４】
前記溶液中に約０．００２５Ｍ～約１．５Ｍのスズを有する、請求項１～３のいずれか一項に記載のコーティング溶液。
【請求項５】
ＸおよびＸ’が、独立して、アルキルアミドまたはジアルキルアミド（$-NR^1R^2$（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～１０個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である））、シロキソ（$-OSiR^1R^2R^3$（ここで、R^1、R^2が、独立して、１～１０個の炭素原子を有する炭化水素基である））、シリルアミド（$-N(SiR^1_3)(R^2)$（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～１０個の炭素原子を有する炭化水素基である））、ジシリルアミド（$-N(SiR^1_3)(SiR^2_3)$（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～１０個の炭素原子を有する炭化水素基である））、アルコキソおよびアリールオキソ（$-OR$（ここで、Ｒが、１～１０個の炭素原子を有するアルキルまたはアリール基である））、アジド（$-N_3$）、アルキニド（$-C\equiv CR$（ここで、Ｒが、１～９個の炭素原子を有する炭化水素基である））、アミダト（$-NR^1(COR^2)$（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～７個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である））、アミジナト（$-NR^1C(NR^2)R^3$）（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～８個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である））、イミド（$-N(COR^1)(COR^2)$（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～８個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である））もしくはそれらのフッ素化類似体またはそれらの組合せからなる群から選択される、請求項１～４のいずれか一項に記載のコーティング溶液。
【請求項６】
ＸおよびＸ’が、独立して、$-NR^1R^2$または$-OR^3$配位子であり、ここで、R^1、R^2、およびR^3がＣ１～Ｃ１０のアルキル基もしくはシクロアルキル基またはそれらの組合せである、請求項１～４のいずれか一項に記載のコーティング溶液。
【請求項７】
ＲまたはＲ’がメチル、エチル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｓ－ブチル、またはｔ－ブチル基である、請求項１～４のいずれか一項に記載のコーティング溶液。
【請求項８】
前記溶媒がアルコール、エステル、またはそれらの混合物である、請求項１～７のいず

れか一項に記載のコーティング溶液。
【請求項９】
コーティング溶液であって、
有機溶媒；
全金属含量を基準にして少なくとも約１０モルパーセントの第一の有機金属組成物であって、式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$（ここで、０＜ｚ≦２および０＜（ｚ＋ｘ）≦４である）、式R_nSnX_{4-n}（ここで、ｎ＝１または２である）、またはそれらの混合物によって表され、ここで、Ｒが、１～３１個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、およびＸが、加水分解性のＳｎ－Ｘ結合を有する配位子またはそれらの組合せである、第一の有機金属組成物；および
全金属含量を基準にして少なくとも１０モルパーセントの第二の有機金属組成物であって、式$R'_ySnX'_{4-y}$（ここで、ｙ＝１または２である）によって表され、ここで、Ｒ’が、Ｒと異なるヒドロカルビル基であり、およびＸ’が、Ｘと同一であるかまたは異なる、加水分解性のＳｎ－Ｘ’結合を有する配位子またはそれらの組合せである、第二の有機金属組成物
を含む、コーティング溶液。
【請求項１０】
Ｒがｔ－ブチルであり、およびＲ’がメチルである、請求項９に記載のコーティング溶液。
【請求項１１】
ＸおよびＸ’が、独立して、アルキルアミドまたはジアルキルアミド（$-NR^1R^2$（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～１０個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である））、シロキソ（$-OSiR^1R^2R^3$（ここで、R^1、R^2が、独立して、１～１０個の炭素原子を有する炭化水素基である））、シリルアミド（$-N(SiR^1_3)(R^2)$（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～１０個の炭素原子を有する炭化水素基である））、ジシリルアミド（$-N(SiR^1_3)(SiR^2_3)$（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～１０個の炭素原子を有する炭化水素基である））、アルコキソおよびアリールオキソ（－Ｏ（ここで、Ｒが、１～１０個の炭素原子を有するアルキルまたはアリール基である））、アジド（$-N_3$）、アルキニド（－Ｃ≡ＣＲ（ここで、Ｒが、１～９個の炭素原子を有する炭化水素基である））、アミダト（$-NR^1(COR^2)$（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～７個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である））、アミジナト（$-NR^1C(NR^2)R^3$）（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～８個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である））、イミド（$-N(COR^1)(COR^2)$（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～８個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である））もしくはそれらのフッ素化類似体またはそれらの組合せからなる群から選択される、請求項９または１０に記載のコーティング溶液。
【請求項１２】
前記溶液中に約０．００２５Ｍ～約１．５Ｍのスズを有し、および前記溶媒がアルコール、エステル、またはそれらの混合物である、請求項９～１２のいずれか一項に記載のコーティング溶液。
【請求項１３】
全金属含量を基準にして少なくとも１０モルパーセントの第三の有機金属組成物であって、式$R''_ySnX''_{4-y}$（ここで、ｙ＝１または２である）によって表され、ここで、Ｒ”が、ＲおよびＲ’と異なるヒドロカルビル基であり、およびＸ”が、Ｘおよび／またはＸ’と同一であるかまたは異なる、加水分解性のＳｎ－Ｘ”結合を有する配位子またはその組合せである、第三の有機金属組成物をさらに含む、請求項９～１２のいずれか一項に記載のコーティング溶液。
【請求項１４】
ＲまたはＲ’がメチル、エチル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｓ－ブチル、またはｔ－

ブチル基である、請求項９～１３のいずれか一項に記載のコーティング溶液。
【請求項１５】
放射線でパターン形成可能なコーティングを形成するための方法であって、
基板上の前駆体コーティングを水に暴露させる工程であって、前記前駆体コーティングが、
第一の有機金属組成物$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$（ここで、$0<z\leqq2$および$0<(z+x)\leqq4$である）または$R'_nSnX_{4-n}$（ここで、$n=1$または2である）であって、RおよびR'が、独立して、１～３１個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、およびXが、加水分解性のSn－X結合を有する配位子もしくはそれらの組合せまたはそれらの混合物である、第一の有機金属組成物；および
第二の有機金属組成物$R''_ySnX'_{4-y}$（ここで、$y=1$または2であり、およびR"がR'と異なり、およびX'が、Xと同一であるかまたは異なる、加水分解性のSn－X'結合を有する配位子またはそれらの組合せである）、または無機組成物ML_v（ここで、vが、$2\leqq v\leqq6$であり、およびLが、XおよびX'と同一であるかまたは異なる、加水分解性のM－L結合を有する配位子もしくはその組合せまたはそれらの混合物である）
を含み、
前記暴露が、前記前駆体コーティングの加水分解をもたらして、$((R\text{および}/\text{または}R')_aR''_b)SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w$（ここで、$0<(a+b)\leqq2$および$0<(a+b+w)<4$である）を含むか、または$y((R\text{または}R')_aR''_b)SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w\cdot zMO_{((m/2)-l/2)}(OH)_l$（ここで、$0<(a+b)\leqq2$であり、$0<(a+b+w)<4$であり、$m=M^{m+}$のホルマール原子価であり、$0\leqq l\leqq m$であり、$y/z=(0.05\sim0.6)$であり、およびM＝M'またはSnであり、ここで、M'が、周期表の第２～１６族の、スズではない金属である）を含むコーティングを形成する、方法。
【請求項１６】
前記暴露工程が、前記基板を約０．５分～約３０分にわたり約４５℃～約２５０℃の温度に加熱することを含む、請求項１５に記載の方法。
【請求項１７】
前記前駆体コーティングが、有機溶媒中に約０．００２５Ｍ～約１．５Ｍのスズを有する溶液を使用して形成される、請求項１５または１６に記載の方法。
【請求項１８】
前記溶液がスピンコートされて、前記前駆体コーティングを形成する、請求項１７に記載の方法。
【請求項１９】
前記第一の有機金属組成物がR'_nSnX_{4-n}を含む、請求項１５～１８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２０】
前記無機組成物がSnL_4を含む、請求項１５～１９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２１】
金属炭素結合および金属酸素結合を有する有機配位子を有する金属カチオンとのオキソ－ヒドロキソネットワークを含む放射線でパターン形成可能なコーティングを形成するための方法であって、
周囲大気から密閉された堆積チャンバー内に、式R_nSnX_{4-n}（ここで、$n=1$または2であり、Rが、金属－炭素結合でSnと結合されている１～３１個の炭素原子を有する有機配位子であり、$n=1$または2であり、およびXが、Snとの加水分解性結合を有する配位子である）によって表される組成物を含む第一の前駆体蒸気を導入する工程、および
その後または同時に、前記第一の前駆体蒸気中の前記組成物と反応することが可能な酸

素含有化合物を含む第二の前駆体蒸気を、１つまたは複数のＸ配位子を有する反応生成物を含む複数または１つの非揮発性成分を有する組成物を形成するための前記堆積チャンバー内の条件下において導入する工程
を含み、基板が、前記組成物の前記非揮発性成分を受け取る表面で構成されている、方法。
【請求項２２】
前記第二の前駆体蒸気が水蒸気を含む、請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
前記堆積チャンバーが約０．０１Ｔｏｒｒ～約２５Ｔｏｒｒの圧力を有する、請求項２１または２２に記載の方法。
【請求項２４】
前記堆積チャンバーが約４０℃～約１７５℃の温度を有する、請求項２１～２３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２５】
前駆体蒸気を導入するそれぞれのサイクル間に不活性なパージガスを導入する工程をさらに含む、請求項２１～２４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２６】
第三の前駆体が個別に前記チャンバーに導入され、前記前駆体が、ML_v（ここで、ｖが$2 \leqq v \leqq 6$であり、およびＬが、酸化可能な配位子もしくは加水分解性のＭ－Ｌ結合を有する配位子またはそれらの組合せであり、およびＭが、周期表の第２～１６族から選択される金属である）を含む、請求項２１～２５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２７】
表面および前記表面上のコーティングを有する基板を含むコーティングされた基板であって、式$y(R_zSnO_{(2-(z/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot zMO_{((m/2)-I/2)}(OH)_I$（ここで、Ｒが、１～３１個の炭素原子を有するヒドロカルビル基またはそれらの組合せであり、$0 < z \leqq 2$であり、$0 < (z+w) \leqq 4$であり、$m = M^{m+}$のホルマール原子価であり、$0 \leqq I \leqq m$であり、ｙ／ｚ＝（０．０５～０．６）であり、およびＭ＝Ｍ’またはＳｎであり、ここで、Ｍ’が、周期表の第２～１６族の、スズではない金属である）によって表される有機金属組成物を含む基板。
【請求項２８】
基板と、約６．１２５ｍＪ／ｃｍ^{2}以下の線量対ゲル値（D_g）を有するアルキル金属オキシドヒドロキシドを含む放射線感受性コーティングとを含む構造物。
【請求項２９】
表面に沿って無機半導体層および放射線感受性コーティング材料を含む基板を含む構造物であって、前記放射線コーティング材料が、１３．５ｎｍの波長のＥＵＶ光によって３２ｎｍピッチで１６ｎｍの線のパターンでパターン化されて、約８ｍＪ／ｃｍ^2～約２５ｍＪ／ｃｍ^{2}の線量によって約４ｎｍ以下の線幅粗さで１６ｎｍの限界寸法を達成することができる、構造物。
【請求項３０】
前記放射線感受性コーティング材料が少なくとも５重量パーセントの金属を有する、請求項２９に記載の構造物。
【請求項３１】
前記放射線感受性コーティング材料が少なくとも２０重量パーセントの金属を有する、請求項２９に記載の構造物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
本出願は、２０１５年１０月１３日に出願されたＭｅｙｅｒｓらに対する“Ｏｒｇａｎｏｔｉｎ　Ｏｘｉｄｅ　Ｈｙｄｒｏｘｉｄｅ　Ｐａｔｔｅｒｎｉｎｇ　Ｃｏｍｐｏｓｉｔ

ｉｏｎｓ Ｗｉｔｈ Ｐｒｅｃｕｒｓｏｒ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ”という名称の同時係属中の米国仮特許出願第６２／２４０，８１２号明細書、および２０１６年２月１９日に出願されたＣａｒｄｉｎｅａｕらに対する“Ｐｒｅｃｕｒｓｏｒ Ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎｓ ｆｏｒ Ｏｒｇａｎｏｔｉｎ Ｏｘｉｄｅ Ｈｙｄｒｏｘｉｄｅ Ｐｈｏｔｏｒｅｓｉｓｔ Ｆｌｉｍｓ”という名称の同時係属中の米国仮特許出願第６２／２９７，５４０号明細書に対する優先権を主張するものであり、それらの両方が参照により本明細書に組み込まれる。

【０００２】

本発明は、コーティングされかつインサイチューで加水分解されて、有機スズオキシドヒドロキシド（ｏｒｇａｎｏｔｉｎ ｏｘｉｄｅ ｈｙｄｒｏｘｉｄｅ）を含むコーティングを形成し得る前駆体組成物に関する。本発明は、ＵＶ光、ＥＵＶ光または電子線照射を用いて効果的にパターン化して、低い線幅粗さを有する高解像度パターンを形成し得る放射線感受性の有機スズオキシドヒドロキシドコーティングにさらに関する。

【背景技術】

【０００３】

半導体をベースとするデバイスおよび他の電子デバイスまたは他の複雑な微細構造物を形成するには、一般的には、材料をパターン化して、その構造を一体化させる。したがって、それらの構造物は、一般的には、パターンが各種の材料から形成される、堆積工程とエッチング工程との反復的なプロセスを通して形成される。このようにして、小さい面積中に多くのデバイスを形成することができる。技術の進歩のいくつかは、デバイスのための実装面積を減らすことを含み、これは、性能を向上させるために望ましいものであり得る。

【０００４】

放射線パターン化レジストとして有機組成物を使用して、放射線パターンを利用して、パターンに合わせてその有機組成物の化学構造を変化させることもできる。たとえば、半導体ウェーハのパターンを形成するためのプロセスでは、放射線感受性の有機材料の薄膜から所望の画像をリソグラフィ的に移行させることが必要となる。レジストのパターン形成は、一般的には、レジストを、たとえばマスクを通して選択されたエネルギー源に暴露させて潜像を記録する工程、および次いで現像して、レジストの選択された領域を除去する工程などのいくつかの工程を含む。ポジ型レジストの場合、その暴露された領域を変換させて、そのような領域を選択的に除去できるようにし、それに対してネガ型のレジストの場合、暴露されていない領域がより容易に除去され得る。

【０００５】

一般的には、放射線、反応性ガスまたは液状溶液を用いてパターンを現像して、そのレジストの選択的に感受性の高い部分を除去するが、それに対して、レジストの他の部分は、エッチング抵抗性の保護層として機能する。液状の現像剤は、潜像を現像させるのに特に効果的であり得る。基板は、保護レジスト層の残りの領域中にウィンドウまたはギャップを通して選択的にエッチングすることができる。代替的に、保護レジスト層の残りの領域中の現像されたウィンドウまたはギャップを通して、その下にある基板の露出された領域中に材料を堆積させることもできる。最終的に保護レジスト層も除去される。そのプロセスを繰り返して、パターン化させる材料のさらなる層を形成することができる。化学気相堆積法、物理気相堆積法または他の所望の方法を使用して材料を堆積させることができる。たとえば、導電性材料の堆積またはドーパントの注入などのさらなる加工工程を使用することも可能である。マイクロ加工およびナノ加工の分野では、高い集積密度を達成し、回路の機能を改良する目的のため、集積回路におけるフィーチャーが極めて小さくなってきた。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００６】

第一の態様では、本発明は、有機溶媒、第一の有機金属組成物、および加水分解性の配

位子－金属結合を有する金属化合物を含むコーティング溶液に関する。いくつかの実施形態では、その第一の有機金属組成物は、式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$（ここで、$0<z\leqq2$および$0<(z+x)\leqq4$である）、式$R_nSnX_{4-n}$（ここで、ｎ＝１または２である）、またはそれらの混合物によって表され得、ここで、Ｒは、１～３１個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、およびＸは、加水分解性のＭ－Ｘ結合を有する配位子である。その加水分解性の金属化合物は、式MX'_nによって表され得、ここで、Ｍは、元素周期表の第２～１６族から選択される金属であり、Ｘ'は、加水分解性のＭ－Ｘ'結合を有する配位子またはそれらの組合せであり、およびｎは、金属の原子価および配位子の電荷から求められる。

【０００７】

さらなる態様では、本発明は、有機溶媒、全金属含量を基準にして少なくとも約１０モルパーセントの第一の有機金属組成物、および全金属含量を基準にして少なくとも１０モルパーセントの第二の有機金属組成物を含むコーティング溶液に関する。いくつかの実施形態では、その第一の有機金属組成物は、式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$（ここで、$0<z\leqq2$および$0<(z+x)\leqq4$である）、式$R_nSnX_{4-n}$（ここで、ｎ＝１または２である）、またはそれらの混合物によって表され得、ここで、Ｒは、ヒドロカルビル基であり、およびＳｎ－Ｘは、加水分解性の化学結合である。その第二の有機金属組成物は、式$R'_ySnX'_{4-y}$（ここで、ｙ＝１または２である）によって表され得、ここで、Ｒ'は、Ｒと異なるヒドロカルビル基であり、およびＸ'は、Ｘと同一であるかまたは異なる、加水分解性のＳｎ－Ｘ'結合を有する配位子である。

【０００８】

別の態様では、本発明は、放射線でパターン形成可能なコーティングを形成するための方法に関し、その方法は、基板上の前駆体コーティングを水蒸気に暴露させる工程を含み、その前駆体コーティングは、第一の有機金属組成物および第二の加水分解性の組成物を含む。第一の有機金属組成物は、式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$（ここで、$0<z\leqq2$および$0<(z+x)\leqq4$である）または$R'_nSnX_{4-n}$（ここで、ｎ＝１または２である）によって表され得、ここで、ＲおよびＲ'は、独立して、１～３１個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である。その第二の加水分解性の組成物は、式$R''_ySnX'_{4-y}$（式中、ｙ＝１または２であり、およびＲ''が、Ｒ'と異なり、およびＸ'が、Ｘと同一であるかまたは異なる、加水分解性のＳｎ－Ｘ'結合を有する配位子である）によって表される第二の有機金属組成物、または無機組成物ML_y（ここで、ｖが、$2\leqq v\leqq6$であり、およびＬが、ＸおよびＸ'と同一であるかまたは異なる、加水分解性のＭ－Ｌ結合を有する配位子である）のいずれかであってよい。いくつかの実施形態では、その暴露工程は、前駆体コーティング化合物の加水分解をもたらして、$((R\text{または}R')_aR''_b)SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w$（ここで、$0<(a+b)\leqq2$および$0<(a+b+w)<4$である）を含むか、または$y((R\text{または}R')_aR''_b)SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w\cdot zMO_{((m/2)-I/2)}(OH)_I$（ここで、$0<(a+b)\leqq2$であり、$0<(a+b+w)<4$であり、$m=M^{m+}$のホルマール原子価であり、$0\leqq I\leqq m$であり、$y/z=(0.05\sim0.6)$であり、およびＭ＝Ｍ'またはＳｎであり、ここで、Ｍ'が、周期表の第２～１６族の、スズではない金属である）を含むコーティングを形成する。

【０００９】

さらなる態様では、本発明は、金属炭素結合および金属酸素結合を有する有機配位子を有する金属カチオンとの金属オキソ－ヒドロキソネットワークを含む放射線でパターン形成可能なコーティングを形成するための方法に関し、その方法は、周囲大気から密閉された堆積チャンバー内に、個別に化合物R_nSnX_{4-n}（ここで、ｎ＝１または２であり、Ｒが、１～３１個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、およびＸが、加水分解性のまたは酸化可能な配位子である）を含む第一の前駆体蒸気と、堆積チャンバー中の条件下で第一の前駆体蒸気を加水分解または酸化して、加水分解または酸化された組成物を

Entegris, EX1004, p. 98

形成することが可能な酸素含有化合物を含む第二の前駆体蒸気とを導入することを含む。一般的には、基板は、その加水分解または酸化された組成物を受け取る表面を備えて構成され得る。

【００１０】

他の態様では、本発明は、表面およびその表面上にコーティングを有する基板を含むコーティングされた基板であって、$y(R_zSnO_{(2-(z/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot zMO_{((m/2)-I/2)}(OH)_I$（ここで、$0<z\leqq 2$であり、$0<(z+w)\leqq 4$であり、$m=M^{m+}$のホルマール原子価であり、$0\leqq I\leqq m$であり、$y/z=$（０．０５～０．６）であり、およびＭ＝Ｍ’またはＳｎであり、ここで、Ｍ’が、周期表の第２～１６族の、スズではない金属であり、およびＲは、１～３１個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である）によって表される有機金属組成物を含む基板に関する。

【００１１】

さらに、本発明は、基板と、約６．１２５ｍＪ／ｃｍ^{2}以下の線量対ゲル値（ｄｏｓｅ－ｔｏ－ｇｅｌ）（D_g）を有するアルキル金属オキシドヒドロキシドを含む放射線感受性コーティングとに関する。

【００１２】

さらに、本発明は、表面に沿って無機半導体層および放射線感受性コーティング材料を含む基板に関する。いくつかの実施形態では、その放射線コーティング材料は、１３．５ｎｍの波長のＥＵＶ光によって３２ｎｍピッチで１６ｎｍの線のパターンでパターン化されて、約８ｍＪ／ｃｍ^2～約２５ｍＪ／ｃｍ^{2}の線量によって約４ｎｍ以下の線幅粗さで１６ｎｍの限界寸法（ｃｒｉｔｉｃａｌ　ｄｉｍｅｎｓｉｏｎ）を達成することができる。その放射線感受性コーティング材料は、たとえばＳｎのような金属を含むことができ、および少なくとも５重量パーセントの金属、他の実施形態では少なくとも約２０重量パーセントの金属を含むことができる。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】潜像を有する放射線パターン化構造物の概略斜視図である。

【図２】図１の構造物の側面図である。

【図３】潜像を現像して、照射されなかったコーティング材料を除去し、パターン化された構造物を形成した後の図１の構造物の概略斜視図である。

【図４】図３のパターン化された構造物の側面図である。

【図５】潜像を現像して、照射されたコーティング材料を除去し、パターン化された構造物を形成した後の図１の構造物の概略斜視図である。

【図６】図５のパターン化された構造物の側面図である。

【図７】５６ｍＪ／ｃｍ^{2}のＥＵＶ線量を用いて形成した、１６．７ｎｍの線間隔を有する、基板上に形成された一定パターンの走査型電子（ＳＥＭ）顕微鏡写真である。

【図８】本明細書に記載するようにインサイチューで加水分解させてコーティングした基板に対して、放射線レジストを用い、段階的線量で暴露させた５０枚の直径５００ミクロンの円形パッドで形成された、露光および現像後の膜厚のＥＵＶ線量の関数としてのプロットである。

【図９】溶液ベースの加水分解を用いて形成した膜と、コーティング中にインサイチューで加水分解させて形成した膜とを比較した２種のＦＴＩＲスペクトルのプロットである。

【図１０】インサイチュー加水分解前の放射線感受性コーティング中において、量を変えた３種の$Sn(NMe_2)_4$を用いて形成したコーティングについての、線量の関数を含む、ＥＵＶコントラスト曲線を用いたプロットのセットである。

【図１１】記載された組成物および照射線量を用いて形成した５種のパターン化されたコーティングの顕微鏡写真のセットである。

【図１２】１６ｎｍの限界寸法を達成するための線量対サイズ値を用い、１３．５ｎｍの波長のＥＵＶ光によって３２ｎｍのピッチで１６ｎｍの線のパターンでパターン化された６種のレジスト組成物についての、線量対サイズ値の関数としての線幅粗さ（ＬＷＲ）の

プロットである。
【図１３】放射線感受性基としてのメチル配位子の量を変化させて形成した５種のコーティングについての、線量の関数を含む、ＥＵＶコントラスト曲線のプロットのセットである。
【図１４】３種の異なる量のメチル配位子を有するコーティングについての、照射線量の関数としての空間限界寸法のプロットのセットである。
【図１５】ＥＵＶ照射線量を変化させて形成したパターンについての３種のＳＥＭ顕微鏡写真のセットである。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
選択された比率の放射線感受性のアルキル－Ｓｎ結合を有する有機スズパターン形成組成物、および／または選択された量の放射線感受性配位子を含まないスズ前駆体を使用することにより、より低い照射線量で改良されたパターン形成性能が得られ、および前駆体組成物のインサイチューでのソルボリシス、たとえば加水分解を使用することにより、放射線でパターン形成可能なコーティングの改良された加工を達成することができる。それらの放射線でパターン形成可能なコーティングには、一般的には$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$組成物が含まれ、ここで、$0<z\leq 2$および$0<(z+x)<4$であり、Ｒは、放射線感受性のアルキル配位子であり、それは、いくつかの実施形態では、その組成物全体でのｚの値を修正する目的でSnX_4前駆体化合物の選択された量を用いて形成したときに、改良された低線量照射パターン形成を示すことができる。インサイチューでの加水分解を使用することにより、溶液ベースの加工での前駆体組成物の効果的な使用が可能となり、これは、アルキルスズオキソヒドロキソ組成物を直接溶解および堆積させることでは達成が困難または不可能であろう。本明細書に記載するように、インサイチューのソルボリシスによりパターン化することが可能な$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$組成物を作成することにより加工性が改良される。有機スズオキシドヒドロキシド前駆体を形成するための溶液ベースの加工に代わるものとして、気相堆積法は、ある種の前駆体コーティングを堆積させるために有用となり得る。それらのパターン形成組成物は、より低い線量でＥＵＶパターンを形成するために特に有用であり、小型のフィーチャーの場合でも低い線幅粗さを得ることができる。
【００１５】
一般式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$（ここで、$0<(x+z)<4$および$z>0$である）を有する有機スズオキシドヒドロキシドは、薄膜コーティングとして堆積させ、紫外線（ＵＶ）、極端紫外線（ＥＵＶ）または電子線照射を用いて暴露させ、適切な溶媒を用いて現像させると、一般的にフォトレジストとも呼ばれるパターン形成材料として優れた性能を与えることが見出された。以前の研究から、有機スズオキシドヒドロキシドが安定な前駆体溶液を形成するためのベースになり得、それから良好な照射線吸収性と現像速度コントラスト（ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ ｒａｔｅ ｃｏｎｔｒａｓｔ）とを備えたレジスト層を形成し得ることが分かっていた。有機スズ組成物は、ネガ型レジストまたはポジ型レジストとして効果的に使用される。ＥＵＶおよび電子線レジストのためのこれらの化合物の有効性は、Ｍｅｙｅｒｓらに対する“Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃ Ｓｏｌｕｔｉｏｎ Ｂａｓｅｄ Ｈｉｇｈ Ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ Ｐａｔｔｅｒｎｉｎｇ Ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎｓ”という名称の米国特許第９，３１０，６８４Ｂ２号明細書に記載されている（これは参照により本明細書に組み込まれる）。今日の合成的アプローチ方法に基づき、これらの化合物を拡張して、$(x+z)=4$の値を拡張して、すなわち$0<(x+z)\leq 4$となるようにするのが適切であると考えられる。分岐状のアルキル配位子およびアルキルスズオキシドヒドロキシド組成物のブレンド物を用いて発見された改良されたパターン形成性能が、Ｍｅｙｅｒｓらに対する“Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃ Ｓｏｌｕｔｉｏｎ Ｂａｓｅｄ Ｈｉｇｈ Ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ Ｐａｔｔｅｒｎｉｎｇ Ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎｓ ａｎｄ Ｃｏｒｒｅｓｐｏｎｄｉｎｇ Ｍｅｔｈｏｄｓ”という名称の米国特許出願公開第２０１６／０１１６８３９Ａ１号明

細書（以後’８３９号明細書と呼ぶ）に記載されている（これは参照により本明細書に組み込まれる）。

【００１６】

前述の参考文献には、１種または複数の$R_nSnX_{(4-n)}$組成物（ここで、ｎ＝１または２である）の予備加水分解、その有機スズ加水分解物の単離および精製、ならびに好適な溶媒またはそれらの混合物中へのオキシドヒドロキシドの溶解によって調製された$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$組成物を含むコーティング前駆体溶液により、有機スズオキシドヒドロキシドのフォトレジスト膜を堆積させることが記載されている。しかしながら、予め加水分解させた有機スズオキシドヒドロキシドの溶解およびコーティングでは、使用可能な配位子種に対する実質的な制約があり、１種または複数の加水分解物の溶解性の低さを回避するための化学量論が必要となり、かついくつかの実施形態では、複雑な加水分解プロセスのために望ましくない汚染物が入り込む可能性が高くなり得る。さらに、有機スズオキシドヒドロキシド前駆体組成物から可溶性のレジスト前駆体溶液が調製できたとしても、望ましくない溶媒が必要となるか、または膜のモルホロジーが損なわれる可能性がある。

【００１７】

これらの制約の多くは、適切な溶媒または溶媒の混合物中に溶解させた、１種または複数の好適な$R_nSnX_{(4-n)}$化合物（ここで、Ｘが、加水分解性のＳｎ－Ｘ結合を伴う配位子である）からなるレジスト前駆体溶液を調製することによって克服し得ることが見出された。前駆体の$R_nSnX_{(4-n)}$の水蒸気との反応性が十分に高ければ、インサイチューでの－Ｍ－Ｘ加水分解と、水の存在下での縮合とが可能となり、次の一般的な反応で示されるように、対応するオキシドヒドロキシドを得ることができる。

$R_nSnX_x + xH_2O \rightarrow R_nSn(OH)_x + xHX$

$R_nSn(OH)_x \rightarrow R_nSnO_{(2-(n/2)-(x/2))}OH_x + (x/2)H_2O$

（ここで、$0<(x+z)\leq 4$である）。したがって、$R_nSnX_{(4-n)}$化合物を含むコーティング溶液使用することにより、実際の工程において、広い範囲の$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$組成物をフォトレジストコーティングとして形成することが可能となる。これらの方法では、加水分解および縮合プロセス中、そのＲ－Ｓｎ部分が少なくとも部分的に保持され、得られる膜はＭ－Ｃ結合およびＭ－Ｏ結合の両方を含む。

【００１８】

インサイチューでの加水分解プロセスの１つの実施形態では、前駆体$R_nSnX_{(4-n)}$を溶媒中に溶解させ、任意選択的に水蒸気（たとえば湿り空気）の存在下で基板上に直接塗布して、コーティングを作成し、次いで、加えてまたは代替的に水蒸気の存在下でさらにベーキングして、有機スズオキシドヒドロキシドコーティングを形成する。したがって、加水分解のための水蒸気は、コーティング堆積時および／またはインサイチューでの加水分解を実施するための予備パターン形成ベーキング工程時に存在させることも可能である。さらに、ｎ＝０、１、または２である、複数の$R_nSnX_{(4-n)}$化合物（たとえば、SnX_4、$RSnX'_3$、$R'SnX''_3$、およびR''_2SnX_2（ここで、Ｒ、Ｒ’、およびＲ”が同一であるかまたは異なり、およびＸ、Ｘ’、およびＸ”も同一であるかまたは異なる））を好適な溶媒中でブレンドすることにより、$0<z\leq 2$および$0<(x+z)\leq 4$の範囲の選択された化学量論を有する$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$の膜を容易に堆積させることが可能である。同様に、有機スズオキシドヒドロキシドの$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$（ここで、$0<(x+z)<4$、および$z>0$である）と、１種または複数の異なる有機スズオキシド$R'_bSnO_{(2-(b/2)-(a/2))}(OH)_a$（ここで、$0<(a+b)<4$、および$b>0$である）との混合物（ここで、$R'\neq R$である）を含む、混合配位子の加水分解物もこの方法で同様に調製することができる。加水分解性の$R_nSnX_{(4-n)}$および$R'_bSnX_{(4-b)}$化合物は、共通の溶媒または溶媒混合物中に溶解させて、

インサイチューでの加水分解のために基板上にスピンコーティングすることができる。いずれの場合も好適な分子状態の有機スズ前駆体化合物の溶解性が高く、急速に加水分解されることにより、有利には、目標とする有機スズオキシドヒドロキシドの加水分解物で起こり得る溶解性の制限が回避され、加水分解されかつ部分的に縮合されたレジスト前駆体をエクスサイチューで単離するという、複雑で神経を使う合成手順を実施する必要がなくなる。この方法において、レジスト前駆体の調製が顕著に単純化され、改良された性能を有する望ましい組成物が得られるようになった。

【００１９】

別の実施形態では、多くの分子状態の$R_nSnX_{(4-n)}$化合物の蒸気圧と反応性が比較的高いため、有機スズオキシドヒドロキシドの薄膜フォトレジストを堆積させるための気相堆積法の使用が可能となる。可能性のある堆積方法としては、たとえば、物理気相堆積法（ＰＶＤ）、化学気相堆積法（ＣＶＤ）、原子層堆積法（ＡＬＤ）、またはそれらを修正した方法が挙げられる。たとえば、１種または複数の気体状の$R_nSnX_{(4-n)}$化合物を反応チャンバーに導入し、および共前駆体、たとえばH_2Oまたはそれに関連する分解反応生成物と気相中または基板表面上のいずれかで反応させて、それにより放射線感受性の有機スズオキシドヒドロキシドコーティングを作製することができる。それに続く加水分解反応を用いて、その表面上に加水分解性の化合物が堆積される場合、このプロセスを、インサイチューでの加水分解を伴うＰＶＤ堆積と考えることができるが、連続の堆積プロセスの途中で加水分解が起きる場合、それは、ＣＶＤプロセスと考えることができる。同様に、加水分解性の前駆体が、次いでその基板表面上に吸着、化学吸着または分解され、その残存膜が多重堆積／反応サイクルで第二の反応性前駆体と反応して、対応する有機スズオキシドヒドロキシドを堆積させる場合、それは、ＡＬＤプロセスと考えることができる。気相堆積法の利点としては、レジスト膜の欠陥密度の低下、厚みおよび組成の均一性の改良、ならびに基板トポグラフィーの共形的（ｃｏｎｆｏｒｍａｌ）コーティングおよびサイドウォールコーティングが挙げられる。

【００２０】

有機スズオキシドヒドロキシドのフォトレジスト性能、たとえば画像形成線量、極限解像度、および線幅粗さ（ＬＷＲ）は、フォトレジストコーティングの組成に依存することが見出された。$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$（ここで、$0<(x+z)\leqq4$および$z>0$である）の組成を有するこれらのフォトレジスト膜では、放射線感受性配位子Ｒの識別およびｚで表されるＲ：Ｓｎの化学量論比の両方を大幅に変化させることができる。一般的には、そのフォトレジスト膜は、薄膜が約０．１～約２の放射線感受性配位子対金属カチオンのモル濃度比（ｚ）を有するのに十分である放射線感受性配位子Ｒを含むことができる。この範囲に入る配位子比を有する有機スズオキシドヒドロキシドのレジスト膜は、適切な化学量論比で複数の$R_nSnX_{(4-n)}$前駆体（ここで、ｚ＝１または２である）を予備加水分解させ、およびそのようにして得られた加水分解物を、溶解性および安定性の制約に合わせてコーティング溶媒中に溶解させることによって調製することができる。ある範囲、特に$0.1<z<1$である化学量論では、そのフォトレジスト組成物が有利なフォトレジスト性能を示すことが見出された。しかしながら、$z<1$であるフォトレジスト組成物では、上述のような加工上の制約が問題となり得、なぜなら、有機溶媒中での溶解性は、無機の$SnO_{(2-(x/2))}(OH)_x$の加水分解物（ｚ＝０）では典型的に極端に低くなり、特定の有機スズ$RSnX_3$またはR_2SnX_2残基と共加水分解およびクラスター縮合するのに適した極めて限定された条件から外れるからである。さらに、そのような条件が明らかになり、加水分解物が単離、溶解された場合であっても、その前駆体溶液の安定性、化学量論、配位子の識別、および溶媒は、ＥＵＶフォトレジストとして扱うために望ましい数値に関して好ましくなく制限を受ける可能性がある。

【００２１】

これらの加工および組成に関する制約は、実質的に完全な加水分解と、それに続く縮合、コーティングならびに水または他の好適な酸素および水素源の存在下におけるベーキン

グでのＨＸ副生物の蒸散とのために選択された、１種もしくは複数の予め加水分解させた有機スズオキシドヒドロキシド、または１種もしくは複数のＲＳｎＸ$_3$および／またはＲ$_2$ＳｎＸ$_2$化合物を含む前駆体コーティング溶液に、容易に加水分解可能なＳｎＸ$_4$化合物を添加することによって克服することができる。このようにして、前駆体コーティング溶液およびフォトレジスト膜の両方における複数の放射線感受性配位子の識別と相対的な化学量論との両方を、独立して、全配位子対金属カチオンの比率の広い範囲にわたって調節することが可能となり、溶液の安定性と溶解性とに関する制約が緩和され、前駆体の合成が単純化される。したがって、適切に選択されたＳｎＸ$_4$組成物を前駆体混合物またはプロセス中に組み入れることが可能であり、それにより、対応する組成物を用いた有機スズオキシドヒドロキシドの気相堆積が可能となる。

【００２２】

Ｍ－Ｃ結合とＭ－Ｏ結合との両方を有する有機金属化合物に固有の安定性および溶解性に関する制約が緩和されることにより、代替的な金属種を前駆体コーティング溶液または反応性ガス混合物に対してＭＸ’$_n$の形態で添加することも可能であり、ここで、Ｍは、２～１６族金属から選択される金属カチオンであり、およびｎは、金属カチオンの原子価および配位子の電荷から求められ、一般的には３～６である。Ｍ≠Ｓｎである場合、Ｘ’配位子は、同じ配合中で使用されるＲ$_n$ＳｎＸ$_{(4-n)}$化合物におけるＸと同一であってもまたは異なっていてもよい。いずれの場合もこれらの配位子およびＭＸ’$_n$は、以下のような類似の基準に従う；Ｈ$_2$Ｏの存在下における急速かつ実質的に完全な加水分解、ならびにＸ（Ｘ’）配位子の加水分解反応生成物のオキシドヒドロキシド膜からの拡散および蒸発。この方法で有機スズオキシドヒドロキシドコーティング中に組み込まれる代替的な金属カチオンは、放射線の吸収、膜の密度、金属ー配位子の熱分解、好ましい現像剤中での現像速度、または他の所望のフォトレジスト性能を調節するのに有利であり得る。

【００２３】

有機スズオキシドヒドロキシドレジスト膜中に存在する複数のＲ－Ｓｎ残基の識別および相対的な化学量論が、改良されたパターン形成性能を与えることは、’８３９出願に記載されているように以前に見出されていた。その中に記載されている分岐状アルキル配位子および関連のブレンド組成物は、溶媒中に溶解させた、予め加水分解させた有機スズオキシドヒドロキシド化合物を少なくとも部分的に使用して利用可能であるものの、商業的に使用するのに適した実際的な加工に関連して、配位子の識別および化学量論に関して大きい制約があることが認められていた。それらの制約の多くは、加水分解物の溶解性に関わるものである。たとえば、ｎ－ブチルスズオキシドヒドロキシドのようないくつかのモノー有機スズ加水分解物が広い範囲の有機溶媒中への優れた溶解性を有するものの、たとえば^{t}ＢｕＳｎＯ$_{(3/2-(x/2))}$（ＯＨ）$_x$（ここで、０＜ｘ＜３である）のようなモノー^{t}ｅｒｔ－ブチルスズ残基の加水分解物は、多くの場合、有用な溶媒中で十分に可溶性でなく、および／または所望の溶液濃度を再現および／または調節することが困難である。’８３９出願に示されているように、メタノールおよびそれから誘導される溶媒ブレンド物を用いて^{t}ＢｕＳｎＯ$_{(3/2-(x/2))}$（ＯＨ）$_x$の溶液を調製することは可能であるものの、メタノールの揮発性、引火点および毒性のために、それは、半導体製造において使用するのに望ましくない溶媒となる。さらに、最大濃度が低いために、利用可能な膜厚の範囲、ブレンド前駆体配合物の組成、および可能なコーティングに限界が生じる。これらの制約は、以下の実施例で明らかにされるが、そこでは、４－メチル－２－ペンタノール中の^{t}ＢｕＳｎ（ＮＥｔ$_2$）$_3$の溶液を水蒸気の存在下でスピンコートすることにより、高性能の^{t}ＢｕＳｎＯ$_{(3/2-(x/2))}$（ＯＨ）$_x$フォトレジスト膜が示される。

【００２４】

同様に、加水分解物、たとえば、ＭｅＳｎＯ$_{(2-(z/2)-(x/2))}$（ＯＨ）$_x$のモノーメチルスズ残基の溶解性が低いために、膜厚ならびに配合物およびコーティングの組成範囲が限定される。しかしながら、加水分解が容易でありかつ可溶性が高いＭｅＳｎＸ$_3$化合物を含むレジスト前駆体溶液を調製することにより、それによって得られる

$^{t}BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_{x}$とのブレンド配合物の形態のメチルースズオキシドヒドロキシドを含むレジスト膜を堆積させると、有利なリソグラフィ性能が得られることが見出された。重要なことに、そこに開示された方法および前駆体溶液を使用すると、レジスト前駆体溶液の溶媒についての制限が実質的に緩和され、レジスト膜の化学量論をより容易に調節して有用なリソグラフィ性能を達成することが可能となる。相互に関するモル比が広い範囲にある、各種の有機配位子（R、R'、R"など）を有する有機スズ残基および金属カチオンの混合物を含む望ましいフォトレジスト前駆体溶液およびその後の膜組成物は、したがって複数の加水分解性の有機スズ化合物$R_{n}SnX_{(4-n)}+R'_{z}SnX'_{(4-z)}+R"_{a}SnX"_{(4-a)}+...$（ここで、0≦（n、z、a）≦2であり、およびn、z、aの少なくとも1つが＞0である）を混合することによって得ることができる。

【００２５】

代替的に、選択された$R_{n}SnX_{(4-n)}$化合物（ここで、n＝0、1または2である）を適切な溶媒中に溶解させた、1種または複数の別々に合成された有機スズオキシドヒドロキシドの加水分解物を含む前駆体コーティング溶液に添加してもよい。したがって、その添加された$R_{n}SnX_{(4-n)}$化合物を水蒸気またはヒドロキシド残基に暴露させて加水分解させ、コーティング工程およびベーキング工程中に最初の有機スズオキシドヒドロキシドと縮合させて、前駆体コーティング溶液中に元々あった前駆体化合物の化学量論によって求められるアルキル配位子対金属の比を有するコーティングを形成することができる。

【００２６】

上述の化合物中の加水分解性のSn－X結合に伴う配位子（X）の選択は、溶媒和の有効性、コーティング、および満足すべきインサイチューでの加水分解のために重要である。適切な配位子は、ルイス酸の非存在下でもSnと安定な結合を形成すべきであり、および一般的には酸性のプロトンと速やかに反応して、縮合中のオキシドヒドロキシド膜から容易に脱着または蒸発し、それによりボイド、ドメインの偏析、または他の不均一性を低減させる化学種を生成する強い求核剤であるべきである。$R_{n}SnX_{(4-n)}$化合物の場合、Xは、単一で唯一の配位子であってよいが、しかしながら、ある種の実施形態では、それが複数の異なる配位子の組合せ、たとえば$R_{n}SnX^{1}_{a}X^{2}_{b}X^{3}_{c}X^{4}_{d}$（ここで、a＋b＋c＋d－n＝4および0≦n≦2である）を指してもよい。このタイプの化合物としては、以下のものが挙げられる：$^{t}BuSn(NEt_{2})_{2}(O^{t}Bu)$、$^{t}BuSn(NEt_{2})(NH_{2})(O^{t}Bu)$、$^{t}BuSn(NEt_{2})(O^{t}Bu)_{2}$、$MeSn(NEt_{2})(O^{t}Bu)_{2}$、$MeSn(NEt_{2})_{2}(O^{t}Bu)$、$(^{t}Bu)_{2}Sn(NEt_{2})(O^{t}Bu)$、$Me_{2}Sn(NEt_{2})(O^{t}Bu)$、$(Me)(^{t}Bu)Sn(NEt_{2})_{2}$、$(Me)(^{t}Bu)Sn(NEt_{2})(O^{t}Bu)$、$(^{i}Pr)(^{t}Bu)Sn(NMe_{2})(O^{t}Bu)$、およびそれらの混合物。

【００２７】

－X配位子の選択は、部分的には、ヒドロカルビル配位子Rの識別、他の加水分解性の配位子、および化学量論比のR：Snによって決めることができ、なぜなら、与えられたSn－X残基の加水分解またはソルボリシスに関連する反応性は、その金属のまわりの全配位子環境（立体的（速度論的）効果および静電的（熱力学的）効果の両方に関わる）によって変化するであろうからである。

【００２８】

1種または複数の$R_{n}SnX_{(4-n)}$化合物（ここで、－Xが短鎖の脂肪族ジアルキルアミド－NR'_{2}またはアルコキシド－OR'配位子であり、R'が10個未満の炭素原子を含む）を含む配合物がこれらの用途で特に好適であることが見出された。コーティングおよびベーキングプロセス時に大気湿分に暴露させると、これらの材料は急激に加水分解され、先に述べたような他の有機スズ前駆体成分と縮合し、揮発性のジアルキルアミンおよびアルコールを放出して、優れたフォトレジスト性能を有する有機スズオキシドヒドロキシドを形成する。このタイプの他の有用な配位子としては、アミド、アルキルアミ

ド、ジアルキルアミド、アルコキソ、アリールオキソ、アジド、イミド、および他の当業者に公知のものが挙げられる。

【００２９】

いくつかの実施形態では、たとえばプロトン性溶媒、たとえばアルコール中に有機スズジアルキルアミドを溶解させると、そのスズ前駆体化合物がその溶媒と反応し得る。ソルボリシス、たとえば、その溶媒がアルコールである場合、アルコーリシスまたは同様の反応をさせると、次の反応に示すような全部または一部の配位子のメタセシスが起きる可能性がある。

$R_nSn(NR'_2)_{(4-n)} + (4-n)R''OH \rightarrow R_nSn(OR'')_{(4-n)} + (4-n)HNR'_2$ （２）

【００３０】

式２におけるようなソルボリシスおよびメタセシス反応は、予測されるものであり、受容可能であり、かつ潜在的にはさらに有用なものであるが、ただし、反応生成物のスズ化学種（たとえば、スズ（ＩＶ）アルコキシド、$R_nSn(OR'')_{(4-n)}$）が、水反応性、加水分解副生物の揮発性、拡散性に関する必要な特質、ならびに本明細書で説明した他の特質を有し、適切な湿分のある環境中でコーティングおよびベーキングをすると、適切なオキシドヒドロキシド膜が得られなければならない。

【００３１】

本明細書に記載されている改良された前駆体は、合理的なコーティング溶液およびインサイチューでの加水分解をベースとするパターン形成可能なコーティングの組成物のさらなる可能性を開く。インサイチューでの加水分解により、溶液ベースの加工方法に対する適切な代替的な方法としての、ある範囲の気相堆積によるアプローチ方法の可能性が与えられる。放射線感受性配位子を用いて、パターン形成可能なコーティングの組成を調節し得ることにより、より低い放射線量による改良されたパターン形成および良好なパターン品質が達成された。

【００３２】

前駆体組成物

レジストコーティングを形成するための前駆体組成物には、一般的には、スズカチオンが、適切な放射線感受性のヒドロカルビル安定化配位子、および加工のために選択された、Ｓｎに対する加水分解性の結合を備えた追加の配位子と共に含まれている。パターン形成可能なコーティングへ加工するために、その前駆体組成物は、一般的には、溶媒（一般的には有機溶媒）を用いて溶液の形態とし、それは、溶液コーティング法または気相をベースとする堆積プロセスによりコーティングの形態とすることができる。最終的なレジストコーティングは、金属オキシド化学をベースとし、アルキル配位子を備えたスズカチオンの前駆体溶液が、良好なレジスト性能を備えた安定な溶液を与える。それらの前駆体溶液の配位子は、一般的には、溶液の形成および関連の加工機能を備えるように選択される。先にも記したように、Ｓｎとの加水分解性の結合を有する配位子を備えた前駆体組成物を導入して前駆体溶液とすることにより、一連の組成物を改良して、安定な溶液を形成することが可能であり、次の加水分解が、有機スズオキシドヒドロキシド材料を用いたパターン形成可能なコーティングをもたらし得ることが期待される。アルキル配位子をブレンドした、一般的には、少なくとも１種の分岐状アルキル配位子を有する組成物が、望ましいパターン形成性能を与えることが見出された。

【００３３】

アルキル配位子が放射線感受性を与え、配位子と、金属に対する化学量論比とを特別に選択することにより、放射線感受性に影響を与えることが可能である。さらに、それらの前駆体溶液を設計して、金属カチオンおよび関連する配位子の選択に基づいて、選択された放射エネルギーでの放射線の所望の吸収レベルを達成することもできる。これまでの議論で、本明細書に記載されている改良された加工に好適な前駆体組成物の範囲をかなり詳しく説明してきたが、インサイチューでの加水分解のためのアルキルスズアミド／アルコキシ前駆体組成物についてより詳しく説明する。先にも説明したように、放射線感受性コ

ーティングへの良好な加工性を備えた、望ましい溶媒中への改良された溶解性を与えることができる各種の化合物が記載されている。いくつかの気相加水分解／酸化反応剤を用いた、少なくともいくつかのインサイチューでの加水分解を含む新しいタイプの前駆体により、放射線でパターン形成可能なコーティングを形成するための幅広い前駆体工学が可能となった。

【００３４】

一般的に、前駆体溶液は以下のものを含むことができる。

$$a1\ R^1_{z1}SnO_{(3/2-z1/2-x1/2)}(OH)_{x1}+a2\ R^2_{z2}SnO_{(3/2-z2/2-x2/2)}(OH)_{x2}+...+b1\ R^{1'}_{y1}SnX^1_{4-y1}+b2\ R^{2'}_{y2}SnX_{24-y2}+...+c1\ SnX^{1'}_4+c2\ SnX^{2'}_4+...+d1\ M^1X^{1''}_{n1},d2\ M^2X^{2''}_{n2}+... \quad (1)$$

ここで、ａ１＋ａ２＋．．．＋ｂ１＋ｂ２＋．．．＋ｃ１＋ｃ２＋．．．＋ｄ１＋ｄ２＋．．．＝１であり、すなわちこれらのパラメーターは、その溶液中の前駆体組成物中の金属のモル分率に対応し、（０≦（ａ１、ａ２、．．．）≦０．９９）、（０≦（ｂ１、ｂ２、．．．）≦１）、（０≦（ｃ１、ｃ２、．．．）≦０．６）、（０≦（ｄ１、ｄ２、．．．）≦０．５）であり、かつ０．０１＜（ｂ１＋ｂ２＋．．．＋ｃ１＋ｃ２＋．．．）であり、Ｒ（R^1、R^2、．．．）およびＲ’（$R^{1'}$、$R^{2'}$、．．．）は、独立して、ヒドロカルビル基またはそれらの組合せであり、Ｘ（X^1、X^2、．．．）、Ｘ’（$X^{1'}$、$X^{2'}$、．．．）およびＸ”（$X^{1''}$、$X^{2''}$、．．．）は、独立して、関連する金属またはそれらの組合せに対する加水分解性の結合を有する配位子であり、M^1、M^2、．．．は、スズではない金属イオンであり、（０＜（ｘ１、ｘ２、．．．）＜３）、（０＜（ｚ１、ｚ２、．．．）≦２）、（１＜（ｙ１、ｙ２、．．．）≦３）であり、およびｎ１、ｎ２、．．．は、M^1、M^2、．．．イオンの原子価および$X^{1''}$、$X^{2''}$、．．．の電荷によって決まる。一般的には、Ｍは第２族～第１６族の金属であり、多くの金属では、ｎは２～６の範囲である。Ｍとして望ましい金属としては、Ｈｆ、Ｚｒ、Ｗ、Ｔａ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｉｎ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｔｅなどが挙げられる。代表的で好適なML''_n化合物としては、たとえば、$Zr(OtBu)_4$、$Hf(NMe)_4$、$In(O^iPr)_3$、および$Sb(OEt)_3$などが挙げられ、これらは、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ、Ａｌｆａ Ａｅｓａｒ、Ｇｅｌｅｓｔ、Ｓｔｒｅｍ Ｃｈｅｍｉｃａｌ、他の供給業者から市販されている。いくつかの実施形態では、すべての「ａ」パラメーターの値がゼロであり、その結果、すべての配位子がインサイチューで加水分解される。さらなる実施形態では、０．１≦（ａ１、ａ２、．．．）≦０．９０、または０．２≦（ａ１、ａ２、．．．）≦０．８５、または０．２５≦（ａ１、ａ２、．．．）≦０．７５である。いくつかの実施形態では、０．２５≦（ｂ１、ｂ２、．．．）≦１、または０．３≦（ｂ１、ｂ２、．．．）≦０．９５、または０．３５≦（ｂ１、ｂ２、．．．）≦０．９である。さらに次の実施形態では、０≦（ｃ１、ｃ２、．．．）≦０．４、または０．０２５≦（ｃ１、ｃ２、．．．）≦０．４、または０．０５≦（ｃ１、ｃ２、．．．）≦０．．３５、または０．１≦（ｃ１、ｃ２、．．．）≦０．３であり、および０≦（ｄ１、ｄ２、．．．）≦０．５、または０．０２５≦（ｄ１、ｄ２、．．．）≦０．４、または０．０５≦（ｄ１、ｄ２、．．．）≦０．３である。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内の「ａ」、「ｂ」、「ｃ」および「ｄ」パラメーターのさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。本明細書で使用するとき、「＜」および「≦」の記号は、実験誤差の範囲内での「約」特定された値である、対応する範囲限界の概念を暗黙的に含んでいる。

【００３５】

まとめると、前駆体組成物には、少なくとも１つの金属に対する加水分解性の結合を備えた配位子、および１つまたは複数の放射線感受性を与えるヒドロカルビル配位子を備えた１種または複数の化合物を含むことができる。それらの組成物は、一般的には、好適な有機溶媒を使用して前駆体溶液を形成して加工可能なものとするが、それらについては以下に説明する。それらの前駆体は、一般的には、望ましいパターン形成性能および良好な

加工性が得られるように加工される。

【００３６】

いくつかの実施形態では、それらの前駆体組成物が、異なるヒドロカルビル配位子を有する２種の有機スズ化合物、異なるヒドロカルビル配位子を有する３種の有機スズ化合物、または異なるヒドロカルビル配位子を有する４種以上の有機スズ化合物の混合物を含むことができる。加えて、前駆体組成物には、金属－炭素結合を有する化合物と、金属－炭素結合を有する放射線感受性のアルキル配位子を含む１種または複数の化合物との混合物を含むことができる。一般的には、二元または三元混合物では、その混合物は、少なくとも約５モルパーセントの明確にヒドロカルビル配位子を有するそれぞれの成分、いくつかの実施形態では少なくとも約１０モルパーセント、およびさらなる実施形態では少なくとも約２０モルパーセントの明確にヒドロカルビル配位子を有するそれぞれの成分を含む。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内の成分のモルパーセントのさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。

【００３７】

いくつかの実施形態では、その前駆体組成物は、ヒドロカルビル配位子を含むＲ－Ｓｎ残基と、金属に直接結合されているアルキル配位子を含まない無機金属SnX_4またはMX_n化合物との混合物を含む。一般的には、これらの混合物は、少なくとも約０．５モルパーセントのそれぞれの金属成分、いくつかの実施形態では少なくとも約５モルパーセント、およびさらなる実施形態では少なくとも約１０モルパーセントのそれぞれの成分を含む。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内の混合成分のさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。前駆体組成物の各成分は、溶液中で組み合わせてもよいが、たとえば、コーティングを形成する前に固体のブレンド物として別々に形成することはない。

【００３８】

１個または複数の明確なヒドロカルビル配位子が存在しているかどうかに関わらず、Ｒ基は、直鎖状、分岐状（すなわち、金属結合された炭素原子において二級または三級）、または環状のヒドロカルビル基であってよい。それぞれのＲ基は、個別に、一般的には１～３１個の炭素原子を有し、３～３１個の炭素原子が二級結合された炭素原子であり、および４～３１個の炭素原子が三級結合された炭素原子の実施形態であり、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、および分岐状アルキルである。特に、その化合物が、$R^1R^2R^3CSnX_3$（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～１０個の炭素原子を有するアルキル基であり、およびR^3が、水素または１～１０個の炭素原子を有するアルキル基である）の代替的な表現で表すことができる分岐状アルキル配位子が望ましい。いくつかの実施形態では、R^1とR^2とで環状アルキル残基を形成することが可能であり、およびR^3が、環状残基中の他の基にさらに参加することも可能である。好適な分岐状アルキル配位子としては、たとえば以下のものが挙げられる：イソプロピル（R^1およびR^2がメチルであり、およびR^3が水素である）、ｔｅｒｔ－ブチル（R^1、R^2およびR^3がメチルである）、ｔｅｒｔ－アミル（R^1およびR^2がメチルであり、およびR^3が－ＣＨＣＨ$_3$である）、ｓｅｃ－ブチル（R^1がメチルであり、R^2が－ＣＨＣＨ$_3$であり、およびR^3が水素である）、シクロヘキシル、シクロペンチル、シクロブチル、およびシクロプロピル。好適な環状基の例としては、たとえば以下のものが挙げられる：１－アダマンチル（－Ｃ（ＣＨ$_2$）$_3$（ＣＨ）$_3$（ＣＨ$_2$）$_3$、または三級炭素において金属にトリシクロ（３．３．１．１３．７）デカン結合されている）、および２－アダマンチル（－ＣＨ（ＣＨ）$_2$（ＣＨ$_2$）$_4$（ＣＨ）$_2$（ＣＨ$_2$）、または二級炭素において金属にトリシクロ（３．３．１．１３，７）デカン結合されている）。他の実施形態では、ヒドロカルビル基は、アリール、またはアルケニル基、たとえばベンジル、アリル、またはアルキニル基を含み得る。他の実施形態では、そのヒドロカルビル配位子Ｒは、ＣおよびＨのみからなり、１～３１個の炭素原子を含む各種の基を含み得る。例としては、以下のものである：直鎖状もしくは分岐状のアルキル（^{i}Ｐｒ、^{t}Ｂｕ、Ｍｅ、^{n}Ｂｕ）、シクロアルキル（シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル）、オレフィン系

（アルケニル、アリール、アリル系）、もしくはアルキニル基、またはそれらの組合せ。さらなる実施形態では、好適なＲ基として、ヘテロ原子官能基たとえば、シアノ、チオ、シリル、エーテル、ケト、エステル、またはハロゲン化基、またはそれらの組合せを用いて置換されたヒドロカルビル基が含まれていてもよい。

【００３９】

所望の配位子構造を有するいくつかの好適な金属組成物は、商業的供給源、たとえば、Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ（ＭＡ，ＵＳＡ）およびＴＣＩ　Ａｍｅｒｉｃａ（ＯＲ，ＵＳＡ）から購入することができ、または他の金属－配位子組成物も以下に記載するように合成することができる。金属汚染の少ない前駆体組成物は、低汚染の出発原料および適切な精製法の使用を好適にベースとした、本明細書に記載されている方法を使用して合成することができる。

【００４０】

分岐状アルキル配位子を有する前駆体化合物を使用して、望ましいパターン形成の結果が得られた。しかしながら、混合されたアルキル配位子を使用すると、配位子選択のより充実した利点が達成できたが、異なる配位子によって付与される個別の有利なパターン形成性能、たとえば線量および線幅粗さが、本明細書の教示に従って複数のアルキル配位子をブレンドすることによって得ることができ、これについては後に記載の実施例で説明する。インサイチューで加水分解される前駆体を用いた加工により、望ましい溶媒をベースとした前駆体溶液中での、メチル配位子を有するスズ化合物の効果的な使用が与えられる。ｔｅｒｔ－ブチル配位子とメチル配位子とを混合を使用した効果的なパターン形成およびｔ－ブチル配位子を有する加水分解性の化合物と、加水分解性のSnX_4化合物（Ｘ＝NMe_2またはＸ＝O^tBu）との混合物を含む前駆体が以下の実施例に記載されている。

【００４１】

異なるアルキル配位子を有する前駆体化合物の混合物では、その放射線硬化線量が、それぞれ個々の前駆体化合物についての放射線量を基準にしてほぼ直線的にスケール変更できることが見出された。分岐状アルキル配位子では、使用可能な放射線量が低いために、それらの混合物に少なくとも１個の分岐状有機配位子が含まれているのが一般的に望ましい。しかし、相応して、異なる有機配位子を有する前駆体化合物の混合物を用いると、線幅粗さを改良し得ることも発見された。理論に拘束されることを望むものではないが、混合物の組成物で観察されたそれらの改良された線幅粗さは、混合物の組成物では、エッチングを容易とし、パターンにおけるコントラストを大きく低下させることがないためであると考えることができる。これに関連して、その観察を、分岐状もしくは非分岐状のアルキルを担持する有機スズ化合物の組合せを含む混合物の組成物にも拡張することができる。

【００４２】

Ｘ、Ｘ’、およびＸ”配位子は、一般的には、ルイス塩基であり、それらは、Ｍ－Ｘ、Ｍ－Ｘ’およびＭ－Ｘ”結合の加水分解またはソルボリシスを介して水または他のルイス酸の酸性のプロトンと好適に反応して、容易に揮発される反応生成物を形成することができる。代替的に、これらの配位子が、酸化または還元反応を介して適切な反応剤と反応して、容易に揮発される反応生成物を形成してもよい。配位子は、一般的には、それらの共役酸の酸解離定数（pK_a）によって分類することができるが、いくつかの実施形態で望ましい配位子は、約４よりも高い共役酸のpK_aを有する。したがって、Ｘ、Ｘ’、およびＸ”は、一般的には、金属、たとえばスズに結合する原子を含み、それにより、H_2Oおよび－ＯＨを含む求核置換反応を行うことが可能である。そのようにして得られたＭ－ＯＨまたは$M-OH_2$配位子は、次いで、その後の縮合工程または脱水工程を介して反応してオキシド－ヒドロキシドネットワークを形成する。

【００４３】

好適な配位子としては以下のものが挙げられる：アルキルアミドまたはジアルキルアミド（$-NR^1R^2$（ここで、R^1およびR^2が、独立して、１～１０個の炭素原子を有す

る炭化水素基または水素である））、シロキソ（－ＯＳｉＲ^{1}Ｒ^{2}Ｒ^{3}（ここで、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}が、独立して、１～１０個の炭素原子を有する炭化水素基である））、シリルアミド（－Ｎ（ＳｉＲ$^{1}{}_{3}$）（Ｒ^{2}）（ここで、Ｒ^{1}およびＲ^{2}が、独立して、１～１０個の炭素原子を有する炭化水素基である））、ジシリルアミド（－Ｎ（ＳｉＲ$^{1}{}_{3}$）（ＳｉＲ$^{2}{}_{3}$）（ここで、Ｒ^{1}およびＲ^{2}が、独立して、１～１０個の炭素原子を有する炭化水素基である））、アルコキソおよびアリールオキソ（－ＯＲ（ここで、Ｒが、１～１０個の炭素原子を有するアルキルまたはアリール基である））、アジド（－Ｎ$_{3}$）、アルキニド（－Ｃ≡ＣＲ（ここで、Ｒが、１～９個の炭素原子を有する炭化水素基である））、アミダト（－ＮＲ^{1}（ＣＯＲ^{2}）（ここで、Ｒ^{1}およびＲ^{2}が、独立して、１～７個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である））、アミジナト（－ＮＲ^{1}Ｃ（ＮＲ^{2}）Ｒ^{3}）（ここで、Ｒ^{1}およびＲ^{2}が、独立して、１～８個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である））、イミド（－Ｎ（ＣＯＲ^{1}）（ＣＯＲ^{2}）（ここで、Ｒ^{1}およびＲ^{2}が、独立して、１～８個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である））またはそれらのフッ素化類似体。

【００４４】

無機もしくは有機金属材料中の金属は、放射線の吸収に大きい影響を与えることができる。スズは、１３．５ｎｍに極端紫外光の強い吸収を有する。アルキル配位子と組み合わせると、金属は、１９３ｎｍの波長の紫外光にも強い吸収をさらに有する。スズは、電子線照射でも良好な吸収をさらに与える。吸収されたエネルギーが金属－有機相互作用により変調されて、その結果、金属－配位子結合の破断が起こり、その材料の性能について所望の制御が可能となる。それにも関わらず、他の金属組成物を導入して吸収性およびレジスト性能全体にさらに影響を与えることも可能である。先にも記したように、他のスズではない金属は、一般的には、ＭＸ$_{n}$として導入され、ここで、Ｘは、金属に対して加水分解性の結合を有する配位子である。

【００４５】

金属に対して加水分解性の結合を有する配位子を含む前駆体化合物を使用することにより、前駆体溶液の調製を単純化することができ、なぜなら、インサイチューでの加水分解により、所定の加水分解反応生成物を得るのに必要とされる多くの合成工程および単離工程を省くことができるからである。特に、溶液相加水分解ならびにそれに続く有機スズオキシドヒドロキシドの加水分解物の縮合および単離では、反応中に大きい溶解性の変化が含まれる可能性があるため、溶液ベースの工程を回避することは、潜在的に困難なプロセス工程を回避することとなる。前駆体組成物の成分に、別々に加水分解される成分が含まれている限り、この特定の成分は、溶液ベースの加水分解を使用して、たとえば’８３９出願に記載されているような塩基触媒作用の水溶液を使用して得ることができる。金属に対して加水分解性の結合を有する配位子を含む成分は、一般的には、購入することができるか、または適切な出発原料、たとえばスズハライド組成物またはテトラキス（ジアルキルアミド）スズ組成物から合成することができる（実施例に示す）。

【００４６】

前駆体溶液の形成およびコーティング性能

前のセクションに記載した組成物をベースとして一連の前駆体溶液を配合することができる。それらの前駆体組成物は、一般的には、ある程度加水分解に敏感な金属－配位子結合を含んでいるという点で共通点を有する。十分な蒸気圧を有する前駆体化合物の場合、代替的に、その加水分解をコーティングにおいてインサイチューで実施するか、または気相堆積プロセスの一部として実施することができる。溶液堆積のための前駆体溶液には、一般的には、有機溶媒中にスズカチオンと、任意選択的に１種または複数のスズではない金属カチオンとが含まれる。

【００４７】

溶液中の配位子で安定化された金属カチオンの濃度を選択して、特定の溶液堆積アプローチ方法、たとえばスピンコーティング法、スロットコーティング法、ディップコーティング法、スプレーコーティング法もしくはエーロゾルコーティング法、またはプリンティ

ング法などに適した溶液性能を得ることが可能であり、および少なくとも部分的に溶媒を除去し、最終的に照射および／または加熱処理、プラズマへの暴露、または同様の加工法で、スズオキシドを主体とする無機固形物であるコーティング組成物が形成されるように設計する。

【００４８】

アルキル－安定化配位子および有機溶媒をベースとする前駆体溶液を用いる場合、オキシドへの進行は、最初にその溶液をコーティング材料へと加工し、次いで有機配位子を、コーティング時に周囲環境の水蒸気を用いて加水分解および縮合反応させるか、および／またはコーティング後に加水分解および縮合をさせて最終的な金属オキシド組成物へと加工する手順の一部として調節することができる。本明細書に記載するように、アルキル配位子、特に分岐状アルキル配位子および／または特に金属に対して化学量論量のアルキル配位子の組合せを使用して、溶液の放射線レジスト組成物への効果的な加工を顕著に調節することができる。アルコールベースの溶媒を用いた加工には、金属に対する加水分解性の結合を備えた最初の配位子において、アルコールからアルコキシ配位子へと部分的または全面的に置換することが含まれるが、そのような置換をしても、それより下流の加工を顕著に変化させる必要はない。

【００４９】

前駆体溶液の濃度は、スズイオンのモル濃度に基づいて好都合に決めることができ、および各種の他の金属の濃度も、スズに対するそれらの金属のモル分率の値から相応に決めることができる。一般的に、その前駆体溶液には約０．００５Ｍ～約１．４Ｍのスズカチオン、さらなる実施形態では約０．０２Ｍ～約１．２Ｍ、およびさらに次の実施形態では約０．１Ｍ～約１．０Ｍのスズカチオンが含まれる。前駆体溶液中のスズではない金属は、合計して、一般的に全金属イオンの約０．０２５モル％～約１０モル％、さらなる実施形態では全金属イオンの約１０モル％～約５０モル％の範囲とすることができる。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内のスズカチオンのさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。

【００５０】

一般的に、所望の加水分解物化合物は、有機溶媒、たとえば、アルコール、芳香族および脂肪族炭化水素、エステル、またはそれらの組合せ中に溶解させることができる。特に、好適な溶媒としては、たとえば以下のものが挙げられる：芳香族化合物（たとえば、キシレン、トルエン）、エーテル（アニソール、テトラヒドロフラン）、エステル（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、乳酸エチル）、アルコール（たとえば、４－メチル－２－プロパノール、１－ブタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、１－プロパノール，）、ケトン（たとえば、メチルエチルケトン）、それらの混合物など。一般的に、有機溶媒の選択には、溶解性パラメーター、揮発性、引火性、毒性、粘性、および他の加工材料との間の化学的な相互作用の可能性などが影響する可能性がある。溶液の成分を溶解させ、組み合わせた後、その化学種の特性を部分的なインサイチュー加水分解、水和、および／または縮合の結果として変化させてもよい。本明細書において溶液の組成を参照する場合、その参照値は、溶液に添加したままの成分についてのものであり、なぜなら、複雑な配合物がソルボリシスおよび配位子のメタセシスに関わるか、または溶液中で金属の多核化学種を生成するため、それらが良好に特性表示され得ないからである。ある種の用途では、その有機溶媒が、約１０℃以上、さらなる実施形態では約２０℃以上、さらなる実施形態では約２５℃以上の引火点と、２０℃で約１０ｋＰａ以下、いくつかの実施形態では約８ｋＰａ以下、さらなる実施形態では約６ｋＰａ以下の蒸気圧を有するのが望ましい。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内の引火点および蒸気圧のさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。

【００５１】

前駆体溶液中の化学種の濃度を選択して、溶液で所望の物理的性質が得られるようにすることができる。特に、全体的に濃度が低いと、ある種のコーティングアプローチ方法、

たとえばスピンコーティング（それは、合理的なコーティングパラメーターを使用してより薄いコーティングを達成することができる）のための溶液に望ましい性質を与えることができる。超微細パターン形成を達成するためかつ材料コストを低減させるためにより薄いコーティングを使用するのが望ましい。一般的に、濃度を選択することにより、選択されたコーティングアプローチ方法を最適化することができる。コーティング性能については、以下でさらに詳しく説明する。

【００５２】

一般的に、前駆体溶液は、形成する材料の容積に適した適切な混合装置を使用することにより、十分に混合することができる。好適な濾過を使用して、汚染物または適切に溶解しない他の成分を除去することができる。いくつかの実施形態では、別々の溶液を形成するのが望ましく、それらを組み合わせて、その組合せから前駆体溶液を形成することができる。特に、先に式（１）で示した化合物の１種または複数を含む別々の溶液を形成することができる。一般的には、それらの別々の溶液またはそれらを組み合わせた溶液をよく混合する。そのようにして得られた溶液は、安定化された金属カチオン溶液とみなすことができる。

【００５３】

それら前駆体溶液の安定性は、最初の溶液からの変化を利用して評価することができる。特に、大量のゾル粒子の生成を伴う相分離が起きたり、その溶液が所望のパターン形成を実施する性能を失ったりした場合、溶液は安定性を失う。本明細書に記載されている改良された安定化アプローチ方法に基づき、それらの溶液は、追加の混合を行わなくても少なくとも約１週間、さらなる実施形態では少なくとも約２週間、他の実施形態では少なくとも約４週間にわたって安定性を保ち得る。当業者がよく認識しているように、追加の範囲の安定化時間も考えることができ、それらも本発明の開示に含まれる。好適な溶液は、一般的には、それらの溶液が適切な貯蔵寿命を有し、商業的に流通させることが可能となる十分な安定化時間を有するように配合することができる。

【００５４】

本明細書に記載するように、金属の汚染を低減する加工アプローチ方法が開発された。したがって、スズではない金属を極めて低レベルでのみ含むように前駆体溶液を配合することが可能である。一般的に、すべての外来金属の濃度は、個々に重量で約１ｐｐｍ以下、さらなる実施形態では重量で約２００ｐｐｂ以下、さらに次の実施形態では約５０ｐｐｂ以下、および他の実施形態では約１０ｐｐｂ以下の低い数値とすることができる。いくつかの実施形態では、加工に影響を与えるために他の金属元素を添加するのが望ましく、一般的に、それらは少なくとも約1 重量パーセント、いくつかの実施形態では少なくとも約2 重量パーセントのレベルで認識され、そのため、適切であれば汚染金属から区別することができる。低減させるべき金属汚染物としては、特にアルカリ金属およびアルカリ土類金属、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｏ、Ｍｎ、ならびにＮｉが挙げられる。当業者がよく認識しているように、上で明示されたレベルの範囲内の金属レベルのさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。

【００５５】

金属汚染の低い前駆体溶液およびコーティングを製造するための従来の取り組みは’８３９出願に記載されている。加水分解のために蒸気の水を使用すると、金属汚染物を実質的に含まない加水分解反応剤が得られるが、それは、低汚染のスズ組成物をベースとする、低汚染のパターン形成可能なコーティングの生成を効率的に促進することができる。金属汚染が低い好適な出発原料は、市販品としてまたは精製によって得ることができる。

【００５６】

コーティング加工およびインサイチューでの加水分解

コーティング材料は、堆積によって形成することができ、次いで選択された基板上でその前駆体溶液を加工する。本明細書に記載されている前駆体溶液を使用する場合、幾分かの加水分解および縮合は、一般的には、コーティング時に実施されるが、それに続く工程、たとえば空気中での加熱によって完結させるか、さらにポストコーティングを進めさせ

てもよい。基板は、一般的には、その上にコーティング材料を堆積させることを可能とする表面を提供し、その基板が複数の層で構成されていてもよく、その中でも表面は最上層に関わる。いくつかの実施形態では、その基板表面を処理して、コーティング材料を付着させるための表面を備えるようにすることができる。さらに、その表面を洗浄し、および／または適切に平滑化させることも可能である。好適な基板表面には、任意の合理的な材料を含むことができる。特に興味深いいくつかの基板としては、たとえば以下のものが挙げられる：シリコンウェーハ、シリカ基板、他の無機材料、たとえば、セラミック材料、ポリマー基板、たとえば有機ポリマー、それらの複合材料、ならびに基板の表面全体および／または層中でのそれらの組合せ。ウェーハ、たとえば比較的薄い円筒状の構造物が好都合であるが、任意の合理的な形状の構造物を使用することも可能である。ポリマー基板または非ポリマー性の構造物上にポリマー層を有する基板は、それらが低コストであり、可撓性があるため、ある種の用途で望ましいものであり得、本明細書に記載されているパターン形成可能な材料を加工するために使用することが可能な加工温度が比較的低いことから、好適なポリマーを選択することができる。好適なポリマーとしては、たとえば以下のものが挙げられる：ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエステル、ポリアルケン、それらのコポリマー、およびそれらの混合物。一般的に、基板は平坦な表面を有するのが望ましく、特に高解像度用途ではそうである。しかしながら、特定の実施形態では、基板が実質的にトポグラフィーを有してもよく、その場合、レジストコーティングは、特定のパターン形成用途のために、フィーチャーを埋めて平坦化させる目的で使用される。代替的に、本明細書に記載されている気相堆積法を使用して、特定のパターン形成用途のために、既に存在しているトポグラフィーおよびフィーチャーを、有機スズオキシドヒドロキシドフォトレジストを用いて共形的にコーティングすることもできる。

【００５７】

一般的に、基板に前駆体溶液を送達させるために、本明細書に開示されている気相堆積法プロセスに加えて、各種の好適な溶液コーティングプロセスを使用することができる。好適なコーティングアプローチ方法としては、たとえば以下のものが挙げられる：スピンコーティング法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、ナイフエッジコーティング法、プリンティング的アプローチ方法、たとえばインクジェットプリンティング法、およびスクリーンプリンティング法など。これらのコーティングアプローチ方法のいくつかでは、コーティングプロセス中にコーティング材料のパターンが形成されるが、現時点でプリンティング法などによって得ることが可能な解像度は、本明細書に記載するような放射線を使用するパターン形成に基づいて得られるものより顕著に低いレベルの解像度のみを有する。

【００５８】

放射線を使用してパターン形成を実施する場合、スピンコーティング法は、基板を比較的均質にカバーするために望ましいアプローチ方法であり得るが、ただし、エッジ効果が出る可能性もある。いくつかの実施形態では、ウェーハを約５００ｒｐｍ～約１０，０００ｒｐｍ、さらなる実施形態では約１０００ｒｐｍ～約７５００ｒｐｍ、さらに次の実施形態では約２０００ｒｐｍ～約６０００ｒｐｍの速度で回転させる。スピンニング速度を調節することにより、所望のコーティング厚みを得ることができる。スピンコーティングは、約５秒～約５分、さらなる実施形態では約１５秒～約２分の時間をかけて実施することができる。最初は低速のスピン、たとえば、５０ｒｐｍ～２５０ｒｐｍを使用して、基板全体に組成物の初期バルクスプレッディング（ｂｕｌｋ　ｓｐｒｅａｄｉｎｇ）を行わせることができる。裏面リンス、エッジビーズ除去工程などを、水または他の好適な溶媒を用いて実施してエッジビーズをすべて除去することができる。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内のスピンコーティングパラメーターのさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。

【００５９】

コーティングの厚みは、一般的には、前駆体溶液の濃度、粘度、およびスピンコーティングのスピン速度の関数であり得る。他のコーティングプロセスでも、その厚みは、一般

的には、やはりコーティングパラメーターを選択することによって調節することができる。いくつかの実施形態では、それに続くパターン形成プロセスにおいて、微細で高解像度のフィーチャーの形成を容易にするために薄いコーティングを使用するのが望ましい。たとえば、乾燥後のコーティング材料は、以下のような平均厚みを有することができる：約１０ミクロン以下、他の実施形態では約１ミクロン以下、さらなる実施形態では約２５０ナノメートル（ｎｍ）以下、さらに次の実施形態では約１ナノメートル（ｎｍ）～約５０ｎｍ、他の実施形態では約２ｎｍ～約４０ｎｍ、およびいくつかの実施形態では約３ｎｍ～約２５ｎｍ。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内の厚みのさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。厚みは、非接触法の、Ｘ線反射法（Ｘ－ｒａｙ　ｒｅｆｌｅｃｔｉｖｉｔｙ）および／または膜の光学的性質に基づくエリプソメトリを使用して評価することができる。一般的に、コーティングは比較的均質であり、加工を容易にしている。いくつかの実施形態では、コーティングの厚みの変動は、平均コーティング厚みから±５０％以下、さらなる実施形態では±４０％以下、さらに次の実施形態では平均コーティング厚みに対して約±２５％以下の変動である。たとえば、より大きい基板上での高均質コーティングのようないくつかの実施形態では、コーティングの均質性の評価は、エッジから１センチメートルを排除して評価するのがよく、すなわち、コーティングの均質性は、エッジから１センチメートル以内のコーティングの部分では評価しない。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内のさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。

【００６０】

コーティングプロセスそのものでは、溶媒の一部を蒸発させることになり、なぜなら、多くのコーティングプロセスでは、コーティング材料の液滴または他の形状を形成して大きい表面積を得、および／または溶液を動かして蒸発を促進させるからである。溶媒が失われると材料中の化学種の濃度が上がるために、コーティング材料の粘度が高くなる傾向がある。コーティングプロセスの場合の目的は、溶媒を十分に除去して、次の加工のためにコーティング材料を安定化させることにある。反応性の化学種が、コーティング時またはその次の加熱で縮合され、加水分解物のコーティング材料が形成される。

【００６１】

一般的に、コーティング材料を放射線暴露前に大気湿分の存在下で暴露させ、任意選択的に加熱して、その前駆体組成物中の金属に対する加水分解性の結合を加水分解させ、および／または溶媒をさらに追い出して、コーティング材料の高密度化を促すことができる。インサイチューでの加水分解後のコーティング材料は、一般的には、オキソ－ヒドロキソ配位子を金属に結合させることに基づくポリマー性の金属オキソ－ヒドロキソネットワーク（その中で金属がいくつかの配位子を有する）を形成するか、またはアルキル配位子を含む多核金属オキソ／ヒドロキソ化学種からなる分子固体を形成することができる。

【００６２】

その加水分解／溶媒除去プロセスでは、加熱されたコーティング材料の正確な化学量論、および／またはコーティング材料中に残存している溶媒の特定の量について量的に調節されていても調節されていなくてもよい。さらに、本明細書において表されている式および組成には、Ｓｎに直接結合されているか、またはネットワークの水素結合された成分として、いくぶんかの追加の水が含まれていてもよい。一般的には、そのようにして得られたコーティング材料の性質の実験的な評価を実施して、パターン形成プロセスに有効な加工条件の選択を可能としている。プロセスの適用を成功させるのに加熱が必要なわけではないが、コーティングされた基板を加熱して、加工の速度を上げ、および／またはプロセスの再現性を向上させ、および／または加水分解による反応生成物、たとえば、アミンおよび／またはアルコールの蒸発を容易にすることが望ましい。溶媒を除去する目的で熱を加える実施形態では、そのコーティング材料を約４５℃～約２５０℃、さらなる実施形態では約５５℃～約２２５℃の温度に加熱することができる。溶媒除去のための加熱は、一般的には少なくとも約０．１分間、さらなる実施形態では約０．５分間～約３０分間、さらに次の実施形態では約０．７５分間～約１０分間かけて実施することができる。当業者

がよく認識しているように、上で明示された範囲内の加熱温度および時間のさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。コーティング材料の加熱処理、加水分解、および高密度化の結果として、そのコーティング材料は、屈折率および放射線の吸収の増大を示すことができ、しかもコントラストの顕著な低下はない。

【００６３】

気相ベースのコーティング形成

放射線でパターン形成可能な有機スズオキシドヒドロキシドコーティングの気相堆積の現像のために、Ｓｎに対して実質的に非加水分解性の結合を有するＲ－基と、Ｓｎに対して加水分解性の結合を有するＸ配位子との両方を含む前駆体化合物の現像が開発された。特に、たとえば表１に列挙したような多くの$R_nSnX_{(4-n)}$化合物が比較的高い蒸気圧および反応性を有するため、有機スズオキシドヒドロキシドの薄膜フォトレジストを堆積させるために気相堆積法を使用することが可能となった。周囲大気から密閉された反応器内に気相で加水分解性の前駆体を導入することにより、堆積プロセス、すなわち化学気相堆積法の一部として加水分解を実施することが可能となる。使用可能な気相堆積法としては、化学気相堆積法（ＣＶＤ）、原子層堆積法（ＡＬＤ）、およびそれらの改良法が挙げられ、それらの多くは、金属のアルキルアミド、アルコキシド、およびハライド前駆体を用いて無機金属オキシドおよび二トリド膜を堆積させるために以前から使用されており［１～４］、Ｓｎ（NMe_2）$_4$からのSnO_2も含まれる［５］。気相堆積法を実施するには、一般的には、１種または複数の金属含有前駆体を小分子の気相反応剤、たとえば、H_2O、H_2O_2、O_3、O_2、またはCH_3OHの１種または複数と反応させ、それらは、オキシドおよびオキシドヒドロキシドを作るためのＯ源およびＨ源として機能する。必要に応じて、物理気相堆積法のアプローチも実施可能であり、その場合、Ｓｎに対する加水分解性の結合を有する配位子を含む前駆体組成物を気相から堆積させ、その結合を次いで、コーティングが形成された後に加水分解させ、気相加工の場合、堆積中に加水分解／酸化を起こさせるのが一般的にはより効率的であり得る。

【００６４】

【表１】

表1

化合物	蒸気圧(torr)	温度(℃)
$^tBuSn(NEt_2)_3$	0.3	95
$^tBuSn(NMe_2)_3$	0.3	55
$^tBuSn(O^tBu)3$	3.5	約 82
$^iPrSn(NMe_2)_3$	1.4	53
$Sn(NEt_2)_4$	0.5	110
$Sn(NMe_2)_4$	0.1	約 54
$Sn(O^tBu)_4$	0.3	65
$Sn(O^tAm)4$	2	120
$MeSn(O^tBu)_3$	0.1	約 57
$^nBuSn(O^tBu)_3$	0.9	100
$^nBuSn(NMe_2)_3$	0.05	80

【００６５】

ＣＶＤ法では、２種以上の反応ガスを一般的にチャンバー中において基板表面の近傍で混合させる。したがって、望ましくない気相反応および核生成を制御できる反応条件になるように十分な安定性が設計されている。反応チャンバーに別途にかつ順次に導入されるＡＬＤ前駆体は、典型的には、基板表面を飽和させている、化学吸着された共前駆体また

は分解反応生成物と反応する。$R_nSnX_{(4-n)}$前駆体の望ましい特徴としては、たとえば、系に気相輸送するための十分な揮発性、早期の分解を防止するための熱安定性、および所定のプロセス条件下で目標の反応生成物を生成させるための共前駆体との適切な反応性が挙げられる。反応チャンバー内の圧力および温度を選択して、その反応プロセスを制御することができる。

【００６６】

一般的に、蒸気、エーロゾルの流れを使用し、および／または蒸発チャンバー内に直接液体を注入して、比較的低い蒸気圧を有する前駆体を導入することができる。フラッシュエバポレーターを使用して、反応チャンバー内に前駆体蒸気を調節した量で導入し、それに従ってチャンバー中での反応プロセスを調節することができる。チャンバー内に別の入口から加水分解／酸化を促進させるための二次的反応剤を導入することも可能である。この使用のために、市販のＣＶＤ装置を改造してもよく、または特定の装置を使用してもよい。堆積を容易とするために、前駆体の性質に応じて基板を加熱してもよく、または冷却してもよい。たとえば、N_2、Ａｒなどの不活性ガスを適当な量で逐次流入法および連続流入法のいずれかでキャリアガス、パージガス、または圧力調節ガスとして使用してもよい。

【００６７】

本明細書において論じたようにして、溶液中での加水分解またはインサイチューでの加水分解によって有機スズオキシドヒドロキシドフォトレジストを作成することを示した一連の$R_nSnX_{(4-n)}$化合物（ここで、ｎ＝０、１または２である）またはそれらの組合せも、望ましい性質を有する有機スズオキシドヒドロキシドフォトレジストの気相堆積法に適している。有用なＸ配位子としては、アルキルアミドおよびジアルキルアミド、クロロ、アルコキソ、またはアルキニド、シロキソ、シリルアミド、ジシリルアミド、アリールオキソ、アジド、アミダト、アミジナト、またはそれらのフッ素化類似体が挙げられ、直鎖および分岐鎖の両方のアルキル、シクロ－アルキル、アリール、アルケニル、アルキニルベンジル、およびそれらのフッ素化誘導体を含むヒドロカルビルＲ基と組み合わされる。好適な前駆体としては、たとえば、以下のものが挙げられる：$(CH_3)_3CSn(NMe_2)_3$、$(CH_3)_2CHSn(NMe_2)_3$、$(CH_3)_2(CH_3CH_2)CSn(NMe_2)_3$、$(CH_2)_2CHSn(NMe_2)_3$、$CH_3Sn(NMe_2)_3$、$(CH_2)_3CHSn(NMe_2)_3$、$(CH_2)_4CHSn(NMe_2)_3$、$(C_6H_5)CH_2Sn(NMe_2)_3$、$(C_6H_5)(CH_3)CHSn(NMe_2)_3$、$(C_6H_5)(CH_3)CHSn(NMe_2)_3$、$(CH_3)_2(CN)CSn(NMe_2)_3$、$(CH_3)(CN)CHSn(NMe_2)_3$、または$(CH_3)_3CSn(O^tBu)_3$、$(CH_3)_2CHSn(O^tBu)_3$、$(CH_3)_2(CH_3CH_2)CSn(O^tBu)_3$、$(CH_2)_2CHSn(O^tBu)_3$、$CH_3Sn(O^tBu)_3$、$(CH_2)_3CHSn(O^tBu)_3$、$(CH_2)_4CHSn(O^tBu)_3$、$(C_6H_5)CH_2Sn(O^tBu)_3$、$(C_6H_5)(CH_3)CHSn(O^tBu)_3$、$(C_6H_5)(CH_3)CHSn(O^tBu)_3$、$(CH_3)_2(CN)CSn(O^tBu)_3$、$(CH_3)(CN)CHSn(O^tBu)_3$、他の当業者に公知のもの。さらに、＝０である１種または複数の気相前駆体化合物、たとえば、$Sn(NMe_2)_4$または$Sn(O^tBu)_4$を順次または同時に有機スズ含有前駆体と反応させて、膜中でのＲ：Ｓｎの比率を変化させて望ましいパターン形成特質が達成できるようにしてもよい。

【００６８】

したがって、加水分解性の化合物を気相加水分解により直接堆積させて、対応するアルキルスズオキシドヒドロキシドコーティングとすることが可能であり、次いでそれを適切にパターン化させることもできる。気相堆積法の利点としては、たとえば、レジスト膜の欠陥密度の低下、厚みおよび組成の均一性の改良、ならびに基板トポグラフィーの共形的コーティングおよびサイドウォールコーティングが挙げられる。

【００６９】

一般式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（$0<x<3$）を用いて有機スズオキシ

ドヒドロキシドを直接堆積させる気相堆積法には、いくつかの実施形態では、別置きの加熱したバブラー容器に接続された不活性ガス源が含まれていてもよい。第一の容器には、不活性なキャリアガス中で輸送するのに適した分圧を発生させるに十分は蒸気圧の液状のアルキルトリス（ジアルキルアミド）スズ化合物が入っている。第二の容器には、液状の水または水／アルコール混合物が入っている。容器の温度、不活性ガスの流速、および系の全圧を調節することにより、気相のＲＳｎ（ＮＲ’$_2$）$_3$およびＨ$_2$Ｏを、独立して、約０．１Ｔｏｒｒ、より一般的には約０．０１Ｔｏｒｒ～約２５Ｔｏｒｒに減圧したチャンバーに輸送して、ＣＶＤ圧力＞２５Ｔｏｒｒの環境圧力とする。その中で前駆体を混合、反応させて、基板上に有機スズオキシドヒドロキシドを堆積させる。基板および／またはチャンバーおよび／または蒸気を加熱して、基板表面上での反応および堆積を促進させてもよい。いくつかの実施形態では、スズ化合物の脱アルキル反応を制限するため、および／またはオキシドヒドロキシドの過度な脱水および縮合を防止するために約２００℃未満の反応温度とするのが望ましい。そのようなオキシドヒドロキシドが生成すると、暴露された領域と暴露されていない領域との間でフォトレジストの溶解速度のコントラストが低下する可能性がある。各種の実施形態では、ガス、チャンバー壁、および／または基板を加熱して、一般的には約４０℃～約１７５℃、さらなる実施形態では約５０℃～約１６０℃の温度とすることもできる。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内の圧力および温度のさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。同様に、関連のプロセスにおいて、適切な間隔および周期の水蒸気、不活性ガス、およびＲＳｎ（ＮＲ’$_2$）$_3$のパルスを変化させて、ＡＬＤ法に一般的である表面に限定された吸着および反応様式を可能としてもよい。

【００７０】

パターン形成およびパターン化された構造物の性質

加水分解、縮合、および乾燥の後で、放射線を用いてそのコーティング材料を微細にパターン化することができる。先にも記したように、前駆体溶液およびそれからの対応するコーティング材料の組成を設計して、所望の放射線の形態を十分に吸収するようにすることができる。放射線の吸収がエネルギーをもたらし、それが金属とアルキル配位子との間の結合を壊して、アルキル配位子の少なくとも一部がその材料の安定化にもはや利用されないようにすることができる。アルキル配位子またはそれらの破片も含めて、放射線分解反応の生成物は、プロセス変数およびそのような反応生成物の識別に依存して、その膜から拡散して出ることができ、または出ないことができる。十分な量の放射線を吸収すると、その暴露されたコーティング材料が縮合する、すなわち、より高度の金属オキソーヒドロキソネットワークを形成し、それは、周囲大気から吸収した追加の水を含むことができる。放射線は、一般的には、選択されたパターンに従って送達することができる。放射線のパターンが、照射された領域と照射されなかった領域とのコーティング材料中で対応するパターン、すなわち潜像に変換される。照射された領域には、化学的に変化されたコーティング材料が含まれ、および照射されなかった領域には、一般的には、最初に形成されたままのコーティング材料が含まれる。以下でも説明するように、そのコーティング材料を現像して、照射されなかったコーティング材料を除去するか、または代替的に照射されたコーティング材料を選択的に除去すると、極めて滑らかなエッジを形成することができる。

【００７１】

放射線は、一般的には、マスクを通してコーティングされた基板に直射することもでき、または放射線ビームを調節可能な方法で基板上においてスキャンさせることもできる。一般的に、放射線としては、電磁照射線、電子線（ベータ線）、または他の好適な放射線を挙げることができる。一般的に、電磁照射線は、所望の波長または波長範囲、たとえば可視光線、紫外光線、またはＸ線を有することができる。放射線パターンで達成可能な解像度は、一般的には、放射線の波長に依存し、一般的には、より短い波長の放射線を用いれば、より高い解像度パターンを得ることができる。したがって、特に高い解像度パターンを得るために紫外光、Ｘ線、または電子線を使用するのが望ましい。

【００７２】
国際標準のＩＳＯ　２１３４８（２００７）（これは参照により本明細書に組み込まれる）によれば、紫外光とは、１００ｎｍ以上～４００ｎｍ未満の波長を指す。クリプトンフルオリドレーザーは、２４８ｎｍの紫外光のための光源として使用することができる。紫外光の範囲は、受理された標準では、いくつかの方法でさらに細分することも可能であり、たとえば１０ｎｍ以上～１２１ｎｍ未満は極端紫外（ＥＵＶ）、および１２２ｎｍ以上～２００ｎｍ未満は遠紫外（ＦＵＶ）である。アルゴンフルオリドレーザーからの１９３ｎｍ線は、ＦＵＶのための放射線源として使用可能である。１３．５ｎｍのＥＵＶ光がリソグラフィのために使用されてきたが、この光は、高エネルギーレーザーまたは放電パルスを使用して励起させたＸｅまたはＳｎプラズマ源で発生させる。軟Ｘ線は、０．１ｎｍ以上～１０ｎｍ未満と定義することができる。

【００７３】
電磁照射の量は、フルエンスまたは線量によって特性決定することができ、それは、暴露時間中の積分した放射束によって定義される。好適な放射フルエンスは、約１ｍＪ／ｃｍ^2～約１５０ｍＪ／ｃｍ^2、さらなる実施形態では約２ｍＪ／ｃｍ^2～約１００ｍＪ／ｃｍ^2、さらなる実施形態では約３ｍＪ／ｃｍ^2～約５０ｍＪ／ｃｍ^{2}とすることができる。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内の放射フルエンスのさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。

【００７４】
電子線リソグラフィを用いる場合、そのエレクトロンビームが、一般的には、二次電子を誘起し、それが一般的に照射された材料を改質する。解像度は、少なくとも部分的に材料における二次電子の範囲の関数であり、一般的には二次電子の範囲が狭いほど、解像度が高くなると考えられる。本明細書に記載されている無機コーティング材料を用いて、電子線リソグラフィで達成可能な高解像度に基づき、その無機材料中の二次電子の範囲には限度がある。エレクトロンビームは、そのビームのエネルギーで特徴付けることができ、好適なエネルギーは、約５Ｖ～約２００ｋＶ（キロボルト）、さらなる実施形態では約７．５Ｖ～約１００ｋＶの範囲とすることができる。近接効果補正をした（ｐｒｏｘｉｍｉｔｙ－ｃｏｒｒｃｔｅｄ）３０ｋＶでのビーム線量は、約０．１マイクロクーロン／平方センチメートル～約５ミリクーロン／平方センチメートル（ｍＣ／ｃｍ^2）、さらなる実施形態では約０．５μＣ／ｃｍ^2～約１ｍＣ／ｃｍ^2、他の実施形態では約１μＣ／ｃｍ^2～約１００μＣ／ｃｍ^{2}の範囲とすることができる。当業者であれば、本明細書における教示に基づいて他のビームエネルギーに対応する線量を計算することができ、または上で明示された範囲内のエレクトロンビームの性質のさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。

【００７５】
コーティング材料の設計に基づいて、照射された領域（コーティング材料が縮合されている）と、照射されなかった領域（実質的に有機配位子が変化していないコーティング材料）との間で材料の性質に大きいコントラストがあるようにすることができる。所定の線量でのコントラストは、照射の後の加熱処理で改良することが可能ではあるが、いくつかの実施形態では、照射後の加熱処理なしで満足のいく結果が得られることが見出された。暴露後の加熱処理では、照射されたコーティング材料をアニールしてその縮合を増大させるが、コーティング材料の照射されなかった領域では、有機配位子－金属結合の熱破断に基づく顕著な縮合を起こさないように思われる。照射後の加熱処理を使用する実施形態では、その照射後の加熱処理を約４５℃～約２５０℃、さらなる実施形態では約５０℃～約１９０℃、さらに次の実施形態では約６０℃～約１７５℃の温度で実施することができる。暴露後の加熱は、一般的には少なくとも約０．１分間、さらなる実施形態では約０．５分間～約３０分間、さらに次の実施形態では約０．７５分間～約１０分間かけて実施することができる。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内の照射後の加熱温度および時間のさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。この材料中での高いコントラストの性能により、そのパターンに、スムーズなエッジを有する高い

解像度の線を形成することが容易となり、これについては次のセクションで説明する。
【００７６】
放射線を用いた暴露後、そのコーティング材料は、照射された領域と照射されなかった領域とにパターン化される。図１および２を参照すると、パターン化された構造物１００には、基板１０２、薄膜１０３、およびパターン化されたコーティング材料１０４が含まれていることが示されている。パターン化されたコーティング材料１０４には、照射されたコーティング材料の領域１１０、１１２、１１４、１１６と、照射されなかったコーティング材料の縮合されなかった領域１１８、１２０、１２２とが含まれている。縮合された領域１１０、１１２、１１４、１１６と、縮合されなかった領域１１８、１２０、１２２とで形成されたパターンは、コーティング材料中に作られた潜像を表し、その潜像の現像については次のセクションで論じる。
【００７７】
現像およびパターン化された構造物
画像の現像には、潜像を含むパターン化されたコーティング材料を現像剤組成物と接触させて、照射されなかったコーティング材料を除去してネガ画像を形成するか、または照射されたコーティングを除去してポジ画像を形成するかのいずれかが含まれる。本明細書に記載されているレジスト材料を使用すると、一般的に、適切な現像溶液を使用し、一般的には同一のコーティングをベースにして、望ましい解像度を有する効果的なネガパターン形成またはポジパターン形成を実施することができる。特に、照射された領域が少なくとも部分的に縮合されて、金属オキシドの性質が強くなっていると、その照射された材料は、有機溶媒によって溶解されることに抵抗性があり、それに対して照射されなかった組成物は、依然として有機溶媒への可溶性を保持している。縮合されたコーティング材料に言及するときには、最初の材料と比較して、材料のオキシド特性が高くなっているという意味で少なくとも部分的に縮合が起きていることを示唆する。他方、照射されなかった材料は、その材料の疎水性が原因で水性の弱塩基性または弱酸性において可溶性が低く、そのため、水性塩基を使用して、照射されていない材料をポジパターン形成で保持しながら、照射された材料を除去することが可能である。
【００７８】
有機－安定化配位子を有するコーティング組成物から本質的に疎水性である材料が作られる。有機金属結合の少なくとも一部を壊すように照射すると、その材料は、疎水性がより低い材料、すなわち親水性がより高い材料に転換される。この特性における変化のために、照射されたコーティングと照射されていないコーティングとの間に顕著なコントラストが得られるため、同一のレジスト組成物を用いて、ポジ調のパターン形成とネガ調のパターン形成との両方が実施できるようになる。特に、照射されたコーティング材料が縮合して、ある程度からより多くの金属オキシド組成物になるが、縮合の程度は、一般的に熱を多くかけなければ中程度であり、そのため、その照射された材料は、好都合な現像剤を用いて比較的簡単に現像される。
【００７９】
ネガ調の画像形成に関して図３および４を参照すると、図１および２に示した構造物の潜像が現像剤と接触させることによって現像されて、パターン化された構造物１３０を形成している。画像を現像した後、基板１０２が開口１３２、１３４、１３５を通して上面に暴露されている。開口１３２、１３４、１３５は、それぞれ縮合されなかった領域１１８、１２０、１２２の位置の場所にある。ポジ調の画像形成に関して図５および６を参照すると、図１および２に示した構造物の潜像が現像されて、パターン化された構造物１４０を形成している。パターン化された構造物１４０は、パターン化された構造物１３０と対をなす（ｃｏｎｊｕｇａｔｅ）像を有している。パターン化された構造物１４０は、照射された領域１１０、１１２、１１４、１１６の位置で暴露された基板１０２であり、それが現像されて開口１４２、１４４、１４６、１４８が形成されている。
【００８０】
ネガ調の画像形成の場合、その現像剤が、有機溶媒、たとえば前駆体溶液を形成すると

きに使用した溶媒であってよい。一般的に、現像剤の選択に影響を与えるのは以下の項目である：照射された場合と照射されていない場合との両方のコーティング材料に関する溶解性パラメーター、ならびに現像剤の揮発性、引火性、毒性、粘性、および他のプロセス材料との化学的な相互作用の可能性。特に、好適な現像剤としては、たとえば、以下のものが挙げられる：芳香族化合物（たとえば、ベンゼン、キシレン、トルエン）、エステル（たとえば、プロピレングリコールモノメチルエステルアセテート、酢酸エチル、乳酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、ブチロラクトン）、アルコール（たとえば、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）、ケトン（たとえば、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、２－オクタノン）、エーテル（たとえば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール）など。現像は、約５秒間～約３０分間、さらなる実施形態では約８秒間～約１５分間、それに続く実施形態では約１０秒間～約１０分間で実施することができる。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内のさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。

【００８１】

ポジ調の画像形成の場合、その現像剤は、一般的には、水性の酸または塩基とすることができる。いくつかの実施形態では、水性の塩基を使用してシャープな画像を得ることができる。現像剤からの汚染を低減させるために、金属原子を含まない現像剤を使用するのが望ましい。したがって、水酸化四級アンモニウム組成物、たとえば、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、またはそれらの組合せが現像剤として望ましい。一般的に、特に興味深い水酸化四級アンモニウムは、式R_4NOHで表すことができるが、ここで、Ｒ＝メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、またはそれらの組合せである。本明細書に記載されているコーティング材料は、一般的には、現在ポリマーレジストに一般的に使用されているのと同じ現像剤、特に水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）を用いて現像することができる。商品としてのＴＭＡＨは、２．３８重量パーセントで入手できるが、この濃度で、本明細書に記載されている加工に使用することができる。さらに、混合水酸化四級テトラアルキルアンモニウムも使用することができる。現像剤には、一般的には約０．５～約３０重量パーセント、さらなる実施形態では約１～約２５重量パーセント、他の実施形態では約１．２５～約２０重量パーセントの、水酸化テトラ－アルキルアンモニウムまたは類似の水酸化四級アンモニウムを含むことができる。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内の現像剤濃度のさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。

【００８２】

主たる現像剤組成物に加えて、現像剤には、現像プロセスを容易とするための追加の組成物を含むことができる。好適な添加剤としては、たとえば、アンモニウム、ｄ－ブロックの金属カチオン（ハフニウム、ジルコニウム、ランタンなど）、ｆ－ブロックの金属カチオン（セリウム、ルテチウムなど）、ｐ－ブロックの金属カチオン（アルミニウム、スズなど）、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウムなど）、およびそれらの組合せからなる群から選択されるカチオンと、フルオリド、クロリド、ブロミド、ヨーダイド、ナイトレート、スルフェート、ホスフェート、シリケート、ボレート、ペルオキシド、ブトキシド、ホルメート、オキサレート、エチレンジアミン－テトラ酢酸（ＥＤＴＡ）、タングステート、モリブデートなど、およびそれらの組合せからなる群から選択されるアニオンとの溶解性の塩が挙げられる。他の可能性のある有用な添加剤としては、たとえば、分子状態のキレート剤、たとえば、ポリアミン、アルコールアミン、アミノ酸、カルボン酸、またはそれらの組合せが挙げられる。任意成分の添加剤を存在させる場合、その現像剤には、約１０重量パーセント以下の添加剤、さらなる実施形態では約５重量パーセント以下の添加剤を含むことができる。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内の添加剤濃度のさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。添加剤を選択して、コントラスト、感度、および線幅粗さを改良することができる。現像剤中

の添加剤は、金属オキシド粒子の生成および沈殿を防止することもさらに可能である。

【００８３】

より弱い現像剤、たとえば、低濃度の水性現像剤、希釈した有機現像剤、またはその中ではコーティング現像速度が遅い組成物を用いる場合、加工速度を高めるために、より高温の現像プロセスを使用することができる。より強い現像剤の場合、現像プロセスの温度を下げることにより速度を低下させ、および／または現像の動力学を調節することができる。一般的に、現像の温度は、溶媒の揮発性に見合う適切な数値間で調節するのがよい。さらに、現像剤－コーティングの界面近くでコーティング材料を溶解させる現像剤は、現像時に超音波を用いて分散させることができる。

【００８４】

現像剤は、各種の合理的なアプローチ方法を使用して、パターン化されたコーティング材料に適用することができる。たとえば、パターン化されたコーティング材料上に現像剤をスプレーすることができる。スピンコーティングを使用することも可能である。自動化された加工では、パドル法を使用することが可能であり、一定の形態のコーティング材料上に現像剤を注ぐ。必要に応じて、スピンリンシングおよび／または乾燥を用いて現像プロセスを完了させることができる。好適なリンシング溶液としては、たとえば以下のもの挙げられる：ネガパターン形成には、超純水、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、およびそれらの組合せ、ならびにポジパターン形成のための超純水。画像が現像できた後、そのコーティング材料は基板上にパターンとして配置されている。

【００８５】

現像工程が完了した後、コーティング材料を熱処理することが可能であり、材料をさらに縮合させ、さらに脱水し、高密度化し、または残存している現像剤を材料から除去する。この加熱処理は、オキシドコーティング材料が最終的なデバイス内に組み込まれる実施形態では、特に望ましいものとなり得るが、さらなるパターン形成を容易にするために、コーティング材料の安定化が望ましい場合、コーティング材料がレジストとして使用されかつ最終的に除去されるいくつかの実施形態では、加熱処理を実施するのが望ましい。特に、パターン化されたコーティング材料が所望のレベルのエッチ選択性を示す条件下において、パターン化されたコーティング材料のベーキングを実施することができる。いくつかの実施形態では、パターン化されたコーティング材料を約１００℃～約６００℃、さらなる実施形態では約１７５℃～約５００℃、さらに次の実施形態では約２００℃～約４００℃の温度に加熱することができる。加熱は、少なくとも約1 分間、他の実施形態では約2 分間～約1 時間、さらなる実施形態では約２．５分間～約２５分間かけて実施することができる。加熱は、空気中、真空、または不活性ガス雰囲気、たとえばＡｒもしくはN_2中で実施するのがよい。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内の加熱処理のための温度および時間のさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。同様に、非加熱処理、たとえば、ブランケットＵＶ暴露、またはO_2のような酸化性プラズマへの暴露も同様のプロセスで採用してもよい。

【００８６】

従来からの有機レジストを用いた場合、構造物のアスペクト比（高さ／幅）が大きくなり過ぎると、その構造物がパターン崩壊を起こしやすくなる。パターン崩壊は、高アスペクト比の構造物の機械的な不安定性に伴うものであり、たとえば、加工工程に伴う力、たとえば表面張力が構造素子を歪ませる。可能性のある歪み力に関して、低アスペクト比の構造物はより安定性が高い。本明細書に記載されているパターン形成可能なコーティング材料を用いた場合、それらが高いエッチ耐性、およびコーティング材料のより薄い層を用いて効率的に構造物を加工する性能を有するため、高アスペクト比のパターン化されたコーティング材料を必要とすることなく、改良されたパターン形成が可能である。したがって、パターン化されたコーティング材料において高アスペクト比のフィーチャーを使用しなくても、極めて高解像度のフィーチャーが形成された。

【００８７】

そのようにして得られた構造物は、シャープなエッジと共に極めて低い線幅粗さを有す

ることができる。特に、線幅粗さを低下させる性能に加えて、コントラストが高いことにより、小さいフィーチャーおよびフィーチャー間の空間の形成がさらに可能となり、かつ極めて良好に解像された二次元パターン（たとえば、シャープなコーナー）を形成する能力が得られる。したがって、いくつかの実施形態では、近接した構造の隣り合う線形セグメントが約６０ｎｍ以下（ハーフピッチで３０ｎｍ以下）、いくつかの実施形態では約５０ｎｍ以下（ハーフピッチで２５ｎｍ以下）、さらなる実施形態では約３４ｎｍ以下（ハーフピッチで１７ｎｍ以下）の平均ピッチ（ハーフピッチ）を有することが可能である。ピッチは、設計から評価し、走査型電子顕微鏡法（ＳＥＭ）、たとえばトップダウン画像を用いて確認することができる。本明細書で使用するとき、「ピッチ」とは、繰り返されている構造素子の空間周期または中心－中心距離を指し、当技術分野で一般的に使用されているように「ハーフピッチ」はピッチの半分である。パターンのフィーチャー寸法もフィーチャーの平均幅に関連させて記述することができ、それは一般的にコーナーなどから評価される。さらに、「フィーチャー」は、材料素子間および／または材料素子までのギャップを指すことができる。平均幅は、いくつかの実施形態では約２５ｎｍ以下、さらなる実施形態では約２０ｎｍ以下、さらに次の実施形態では約１５ｎｍ以下とすることができる。平均線幅粗さは、約５ｎｍ以下、いくつかの実施形態では約４．５ｎｍ以下、さらなる実施形態では約２．５ｎｍ～約４ｎｍ以下とすることができる。トップダウンＳＥＭ画像を解析して、平均線幅から３σの偏差を導き出すことによって実施される。その平均には、高周波数の粗さおよび低周波数の粗さ、すなわち、それぞれ短相関距離および長相関距離が含まれる。有機レジストの線幅粗さは、主として長相関距離によって特徴付けられるが、それに対して本発明の有機金属コーティング材料は、顕著に短い相関距離を示す。パターン転写プロセスでは、エッチングプロセス時に短相関粗さを均して、より高い忠実度のパターンを得ることができる。当業者がよく認識しているように、上で明示された範囲内のピッチ、平均幅、および線幅粗さのさらなる範囲も考えられ、それらも本発明の開示に含まれる。これらのプロセスに基づき、一般的には適切に層状化された構造物、たとえばトランジスタまたは他の素子を形成するための繰り返しパターン形成プロセスを介してパターン形成を適応させて、各種のデバイス、たとえば電子集積回路を形成することができる。

【００８８】

ウェーハのスループットは、量産タイプの半導体製造におけるＥＵＶリソグラフィの実施での実質的な制約因子であり、所定のフィーチャーをパターン化するのに必要な線量に直接関係する。しかしながら、画像形成線量を低減させるための化学的な戦略が存在するものの、目標のフィーチャーをプリントするのに必要な画像形成線量とフィーチャーサイズの均質性（たとえばＬＷＲ）との間の負の相関関係が、フィーチャーサイズおよびピッチが５０ｎｍ未満のＥＵＶフォトレジストで一般的に観察され、それにより最終的なデバイスの可用性とウェーハの収率とが制限される。しかしながら、本明細書に記載されている前駆体、前駆体溶液、およびフォトレジスト膜は、この制限を回避し、および実質的な線量範囲全体にわたって、ＬＷＲにおける増大が付随することなく、ＥＵＶ画像形成線量を抑制することが可能となることが見出された。以下の実施例において詳しく説明するように、コーティングおよびベーキング工程中にインサイチューで加水分解される、$R_nSnX_{(4-n)}$とSnX_4とのブレンド物を含む前駆体溶液を使用することにより、予備加水分解された有機スズオキシドヒドロキシド化合物の混合物から誘導されたフォトレジスト膜（’８３９出願の記載に従って調製されたもの）と比較して、同一の条件下で加工した場合、ＬＷＲが同等または低い一方で３０％を超える線量の削減が観察される。

【００８９】

以下の実施例に記載されている改良されたプロセスに基づき、コーティング材料の改良された性質を相応に特徴付けることができる。たとえば、表面に無機半導体層および放射線感受性コーティング材料を含む基板を、１３．５ｎｍの波長のＥＵＶ光によって３２ｎｍのピッチで１６ｎｍの線のパターンでパターン化することができる。コーティング材料を評価するために、１６ｎｍの限界寸法を達成させるための線量を、達成可能な線幅粗さ

（ＬＷＲ）を用いて評価することができる。改良されたコーティングでは、約８ｍＪ／ｃｍ^2～約２５ｍＪ／ｃｍ^{2}の線量によって約４ｎｍ以下の線幅粗さで１６ｎｍの限界寸法を達成することが可能である。ＳｕＭＭＩＴ解析ソフトウェア（ＥＵＶ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）を使用して、ＳＥＭ画像からレジスト限界寸法（ＣＤ）および線幅ー粗さ（ＬＷＲ）を抽出した。

【００９０】

さらなる実施形態では、改良されたパターン形成性能を線量対ゲル値の値で表すことができる。基板およびアルキル金属オキシドヒドロキシドを含む放射線感受性コーティングからなる構造物は、約６．１２５ｍＪ／ｃｍ^{2}以下、さらなる実施形態では約５．５ｍＪ／ｃｍ^2～約６ｍＪ／ｃｍ^{2}の線量対ゲル値（D_g）を有することができる。線量対ゲル値の評価については以下の実施例で説明する。

【００９１】

参照文献（参照により本明細書に組み込まれる）：

１）Ｍａｅｎｇ，Ｗ．Ｊ．；Ｐａｋ，Ｓ．Ｊ．；Ｋｉｍ，Ｈ．Ｊ．Ｖａｃ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈ　Ｂ．２００６，２４，２２７６。

２）Ｒｏｄｒｉｇｕｅｚ－Ｒｅｙｅｓ，Ｊ．Ｃ．Ｆ．；Ｔｅｐｌｙａｋｏｖ，Ａ．Ｖ．Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．２００８，１０４，０８４９０７。

３）Ｌｅｓｋｅｌａｅ，Ｍ．；Ｒｉｔａｌａ，Ｍ．Ｔｈｉｎ　Ｓｏｌｉｄ　Ｆｉｌｍｓ　２００２，４０９，１３８。

４）Ｌｅｓｋｅｌａｅ，Ｍ．；Ｒｉｔａｌａ，Ｍ．Ｊ．Ｐｈｙｓ．ＩＶ　１９９９，９，Ｐｒ８－８５２。

５）Ａｔａｇｉ，Ｌ．Ｍ．；Ｈｏｆｆｍａｎ，Ｄ．Ｍ．；Ｌｉｕ，Ｊ．Ｒ．；Ｚｈｅｎｇ，Ｚ．；Ｃｈｕ，Ｗ．Ｋ．；Ｒｕｂｉａｎｏ，Ｒ．Ｒ．；Ｓｐｒｉｎｇｅｒ，Ｒ．Ｗ．；Ｓｍｉｔｈ，Ｄ．Ｃ．Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．１９９４，６，３６０。

【実施例】

【００９２】

実施例１　ー　インサイチューでの加水分解のための前駆体の調製

この実施例は、有機スズオキシドヒドロキシドのコーティングを形成するためのインサイチューでの加水分解に好適な有機スズアミド化合物の形成を目的とする。

【００９３】

前駆体ｔｅｒｔーブチルトリス（ジエチルアミド）スズ、（ｔＢｕＳｎ（ＮＥｔ$_2$）$_3$、以後Ｐ－１）を、Ｈａｅｎｓｓｇｅｎ，Ｄ．；Ｐｕｆｆ，Ｈ．；Ｂｅｃｋｅｒｍａｎ，Ｎ．，Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔ．Ｃｈｅｍ．，１９８５，２９３，１９１（これは参照により本明細書に組み込まれる）に記載の方法に従って合成した。テトラキス（ジエチルアミド）スズおよびｔＢｕＬｉ試薬は、ＳｉｇｍａーＡｌｄｒｉｃｈから購入し、さらなる精製なしに使用した。反応剤を脱水ヘキサン（ＳｉｇｍａーＡｌｄｒｉｃｈ）中で－７８℃において化学量論量で反応させた。濾過により、沈殿したリチウムアミド塩を除去し、ヘキサンを用いてその反応生成物を洗浄し、真空下で溶媒をストリップした。その粗反応生成物を真空下（約０．３ｔｏｒｒ、９５℃）で蒸溜した。

【００９４】

Ａｒで充満させたグローブボックス内で３０ｍＬのアンバーガラスバイアル中に１．１７７ｇ（３．０ｍｍｏｌ）のＰ－１を秤込み、次いで１５ｍＬの脱水４－メチル－２－ペンタノール（３Ａモレキュラーシーブ上で２４時間乾燥させたもの）添加することにより、溶液を調製した。そのバイアルに蓋をして、撹拌した。このストック溶液１部を２．８５部（容積）の脱水４－メチル－２－ペンタノール中に希釈してから、コーティングにかけた。

【００９５】

不活性雰囲気下で前駆体イソプロピルトリス（ジメチルアミド）スズ（ｉＰｒＳｎ（ＮＭｅ$_2$）$_3$、以後Ｐ－２）を合成し、次いでトルエン中に溶解させてレジスト前駆体溶液を形成した。アルゴン下で１－ＬのＳｃｈｌｅｎｋ型の丸底フラスコにＬｉＮＭｅ$_2$（８

１．７５ｇ、１．６ｍｏｌ、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）および脱水ヘキサン（７００ｍＬ、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）を仕込んで、スラリーを形成した。大型の撹拌バーを加え、容器を密封した。アルゴンの陽圧下で滴下ロートに、シリンジを用いてｉＰｒＳｎＣｌ$_3$（１３４．３ｇ、０．５ｍｏｌ、Ｇｅｌｅｓｔ）を仕込み、次いで反応フラスコに取り付けた。その反応フラスコを冷却して－７８℃とし、次いでｉＰｒＳｎＣｌ$_3$を２時間かけて滴下により添加した。撹拌しながら一晩かけてその反応液を室温まで温めた。その反応で副生物の固形物が生成した。沈降させてから、アルゴンの陽圧下でインラインカニューレフィルターを通してその固形物を濾過した。次いで、真空下で溶媒を除去し、その残渣を減圧下（５０～５２℃、１．４ｍｍＨｇ）に蒸留すると、黄色の液状物が得られた（１１０ｇ、収率７５％）。その流出物の^{1}Ｈおよび^{119}Ｓｎ　ＮＭＲスペクトル（C_6D_6溶媒中）は、Ｂｒｕｋｅｒ　ＤＰＸ－４００（４００ＭＨｚ、ＢＢＯプローブ）スペクトロメーターで測定した。観察された^{1}Ｈ共鳴（ｓ、２．８２ｐｐｍ、－Ｎ（CH_3）$_2$；ｓ、１．２６ｐｐｍ、－CH_3；ｍ、１．６０ｐｐｍ、－ＣＨ）は、ｉＰｒＳｎ（NMe_2）$_3$について予測されたスペクトルと一致している。－６５．４ｐｐｍでの^{119}Ｓｎの一次共鳴が単独のスズ環境を有する主反応生成物に合致し、ケミカルシフトは、報告されているモノアルキルトリス（ジアルキルアミド）スズ化合物に対応している。

【００９６】

Ａｒで充満させたグローブボックス内で３０ｍＬのアンバーガラスバイアル中に０．６６２ｇ（２．２５ｍｍｏｌ）のＰ－２を秤込んで、溶液を調製した。次いで、容積で１５－ｍＬの脱水トルエン（３Ａモレキュラーシーブ上で２４時間乾燥させたもの）を添加して、ストック溶液（ＳＯＬ－２）を作成した。次いで、そのバイアルに蓋をして、撹拌した。このストック溶液１部を３部（容積）の脱水トルエン中に希釈してからコーティングにかけた。

【００９７】

実施例２　－　インサイチューで加水分解されるフォトレジストコーティングのパターン形成

この実施例では、実施例１の組成物から形成されたコーティングのインサイチューでの加水分解およびそれに続くＥＵＶパターン形成に成功したことを示す。

【００９８】

本来のオキシド表面を有するシリコンウェーハ（直径１００ｍｍ）上に薄膜を堆積させた。ヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）蒸気を用いてそのＳｉウェーハを処理してから、アミド前駆体を堆積させた。Ｐ－１の４－メチル－２－ペンタノール中溶液を空気中で基板上に１５００ｒｐｍでスピンコートし、次いでホットプレート上で空気中において１００℃で２分間かけてベーキングして、残存溶媒および揮発性の加水分解反応生成物を蒸発させた。コーティングおよびベーキングの後の膜厚をエリプソメトリで測定すると、約３１ｎｍであった。

【００９９】

そのコーティングされた基板を極端紫外線（Ｌａｗｒｅｎｃｅ　Ｂｅｒｋｅｌｙ　Ｎａｔｉｏｎａｌ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ　Ｍｉｃｒｏ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｔｏｏｌ）に暴露させた。１３．５ｎｍ波長の放射線、ダイポール照明、および０．３の開口数を使用して、そのウェーハ上に３４ｎｍピッチの１７ｎｍの線のパターンを投影した。次いで、そのパターン化されたレジストおよび基板をホットプレート上で空気中において１７０℃で２分間の暴露後ベーキング（ＰＥＢ）にかけた。次いで、その暴露された膜を２－ヘプタノン中に１５秒間浸漬させ、次いで同じ現像剤を用いてさらに１５秒間洗浄してネガ調の画像を形成した、すなわち、コーティングの暴露されていない部分を除去した。現像後、空気中で１５０℃において５分間の最終的なホットプレートベーキングを実施した。図７に、４－メチル－２－ペンタノールからキャストしたＰ－１から作成した、３４ｎｍのピッチでＥＵＶ線量５６ｍＪ／ｃｍ^2、計算値のＬＷＲ２．６ｎｍである１６．７ｎｍレジスト線のＳＥＭ画像を示す。

【０１００】
上と同一のコーティングおよびベーキング条件を使用して、トルエン中のＰ－２の溶液から第二の膜をキャストした。ＥＵＶ光を使用してウェーハ上に５０個の直径約５００ｕｍの円形パッドのリニアアレイを投影した。パッドの暴露時間を段階的に変化させて、それぞれのパッドが送達されたＥＵＶ線量が１．３８～３７．９９ｍＪ・ｃｍ$^{-2}$で指数的に７％の段階となるようにした。上述のようなＰＥＢ、現像、および最終的なベーキングプロセス後、Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ　Ｍ－２０００　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｉｃエリプソメータを使用して、暴露されたパッドの残存厚みを測定した。それぞれのパッドの厚みを送達ＥＵＶ線量の関数として図８にプロットしている。そのようにして得られた曲線は、明らかに暴露で生成したネガ調のコントラストを表し、残存膜厚が、約０から始まり、約１５．８ｍＪ・ｃｍ$^{-2}$の送達線量において最大値（線量対ゲル値、D_g）に達している。
【０１０１】
実施例３　－　インサイチューで加水分解されたコーティングの評価
この実施例では、Ｓｎに対して加水分解性の結合を有する前駆体の場合、インサイチューでの加水分解アプローチ方法により、実質的に完全な加水分解が起きた証拠を示す。
【０１０２】
比較の目的で、放射線感受性コーティングを形成するためのイソプロピルスズオキシドヒドロキシドを調製した。イソプロピルスズトリクロリド（ｉＰｒＳｎＣｌ$_3$、Ｇｅｌｅｓｔ）の固体の加水分解物を調製し、その加水分解物には、６．５ｇ（２４ｍｍｏｌ）のイソプロピルスズトリクロリドを１５０ｍＬの０．５－ＭのＮａＯＨ（水性）に激しく撹拌しながら急速に添加すると直ちに沈殿物が生じた。そのようにして得られた混合物を室温で１時間撹拌してから、Ｎｏ．１濾紙（Ｗｈａｔｍａｎ）を通して吸引濾過した。２５－ｍＬずつのＤＩ　H_2Oを用いて残った固形物を３回洗浄し、次いで真空下（約５ｔｏｒｒ）において室温で１２時間乾燥させた。乾燥させた粉体の元素分析（１８．０４％Ｃ、３．７６％Ｈ、１．３８％Ｃｌ；Ｍｉｃｒｏａｎａｌｙｓｉｓ，Ｉｎｃ．；Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＤＥ）は、イソプロピルスズトリクロリドの加水分解でクロリドイオンが実質的に除去されたことと、ほぼ加水分解物の実験式$^{i}PrSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$（ここで、ｘ≒１）（以後Ｐ－３）であることとを示す。（$C_3H_8O_2Sn$の計算値：１８．５０％Ｃ、４．１４％Ｈ、０．００％Ｃｌ）。
【０１０３】
全Ｓｎ濃度が約０．２５Ｍになるように、２－ブタノン中に乾燥させた粉末を溶解させて、固形の加水分解物$^{i}PrSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$の溶液を調製した。先に述べたようにして、１．４７ｇ（５．０ｍｍｏｌ）のＰ－２を１０ｍＬの４－メチル－２－ペンタノールに添加することにより、Ｐ－２の脱水４－メチル－２－ペンタノール中の溶液を調製した。それぞれの溶液について、２５ｍｍ×２５ｍｍＳｉウェーハ上にスピンコーティングにより薄膜をキャストした。Ｐ－２の溶液は２０００ｒｐｍでコーティングしたが、それに対してＰ－３の溶液は１２５０ｒｐｍでコーティングした。コーティングに続けて、１５０℃、空気中で２分間かけてそれぞれの膜をベーキングした。アルコールがＰ－２と反応して、アルコキシド配位子が形成され得るが、いずれの場合にも、アルコキシド配位子が生成したとしても、それが加水分解されてオキシドヒドロキシドの組成物を形成すると考えられる。
【０１０４】
それらの２種の膜のフーリエ変換赤外（ＦＴＩＲ）透過スペクトルを、Ｎｉｃｏｌｅｔ　６７００スペクトロメーターで、無垢の基板をバックグラウンドとして使用して測定した。それらの２種の膜の代表的なスペクトル（図８）は、定性的に極めて類似しており、いずれの場合も実質的に加水分解が起こってＰ－２の溶液からアミド／アルコキソ配位子が除去され、オキシドヒドロキシドが堆積していることを示唆する。特に、２８００～３０００ｃｍ$^{-1}$および１１００～１５００ｃｍ$^{-1}$の領域がほとんど同じであることは、２つの膜間でCH_x組成が類似しており、さらに実質的にＣ－Ｎ化学種が存在しないこと

を示す。

【０１０５】

実施例４　－　テトラキスージアルキルアミドまたはーｔｅｒｔーブトキソスズ化合物を有する加水分解性の前駆体の調製

この実施例では、放射線感受性コーティング中での金属に対する放射線感受性配位子の化学量論の調節を可能とするための、混合された加水分解性の前駆体化合物の形成を述べる。

【０１０６】

ｔｅｒｔーブチルトリス（ジエチルアミド）スズは、実施例１の記載に従って合成した。テトラキス（ジメチルアミド）スズ、（Ｓｎ（ＮＭｅ$_2$）$_4$、ＦＷ＝２９５．０１）は、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈから購入し、さらなる精製なしに使用した。

【０１０７】

スズ（ＩＶ）ｔｅｒｔーブトキシド、（Ｓｎ（Ｏ^{t}Ｂｕ）$_4$、ＦＷ＝４１１．１６、以後Ｐ－５）は、Ｈａｍｐｄｅｎ－Ｓｍｉｔｈ　ｅｔ　ａｌ．，Ｃａｎａｄｉａｎ　Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，１９９１，６９，１２１（これは参照により本明細書に組み込まれる）の方法に従って調製した。塩化第ースズ（１５２ｇ／０．８ｍｏｌ）およびペンタン（１Ｌ）を、マグネチックスターラーを備え、窒素を用いてパージした３Ｌのオーブン乾燥させた丸底フラスコに加えた。窒素圧入口を備えた１－Ｌの均圧滴下ロートに、ジエチルアミン（４０２ｍＬ／３．９ｍｏｌ）およびペンタン（６００ｍＬ）を仕込み、次いでフラスコに取り付け、そのフラスコを氷浴中に浸漬させた。次いで、アミン溶液を滴下により添加して、穏やかな還流が維持されるようにした。アミンの添加が完了したら、ペンタン（５０ｍＬ）中の２－メチルー２－プロパノール（２９０ｇ／３．９ｍｏｌ）を滴下ロートに加え、それからフラスコに滴下した。１８時間の撹拌後、空気を排除したフリットガラスフィルターフラスコ中にそのスラリーを移し、沈殿した塩を除去した。減圧下で溶媒を除去し、目標化合物を蒸留した（沸点＝６０～６２℃@１ｔｏｒｒ）。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（Ｃ$_6$Ｄ$_6$）：１．４５ｐｐｍ（ｓ）；^{119}Ｓｎ　ＮＭＲ（Ｃ$_6$Ｄ$_6$）：－３７１．４ｐｐｍ（ｓ）。

【０１０８】

Ｐ－１（^{t}ＢｕＳｎ（ＮＥｔ$_2$）$_3$）のストック溶液（以後Ｓ－１）、Ｐ－４の（Ｓｎ（ＮＭｅ$_2$）$_4$）ストック溶液（以後Ｓ－２）、およびＰ－５（Ｓｎ（Ｏ^{t}Ｂｕ）$_4$）のストック溶液（以後Ｓ－３）を、カニューレを介してそれぞれ対応する化合物を、脱水４－メチル－２－ペンタノール（４Ａモレキュラーシーブ上で２４時間乾燥させたもの）を入れたセパレートフラスコ中に移すことにより調製した。次いで、追加の脱水４－メチル－２－ペンタノールを加えて、その溶液を希釈して０．２５Ｍ（Ｓｎ）の最終濃度とした。

【０１０９】

イソプロパノール／ドライアイスバス中に浸漬させ、および２５０ｍＬのメタノールを含む丸底フラスコ中に、マグネチックスターラープレートの上で撹拌しながら４１ｇのＰ－１をカニューレ導入することにより、さらなるストック溶液Ｓ－４を調製した。^{t}ＢｕＳｎ（ＮＥｔ$_2$）$_3$のアリコートを移し終えたら、混合物を含むフラスコをアイスバスから取り出し、放置して室温に戻した。次いで、ロータリーエバポレーターを取り付けて、混合物を含むフラスコを水浴中で５０℃とし、減圧（１０ｍｔｏｒｒ）で溶媒をストリッピングして、溶媒の蒸発を実質的に完全に行うと、粘稠な黄色の油状物が得られた。最後に、１．０Ｌの４－メチー２－ペンタノール中にその黄色の油状物を溶解させた。そのようにして得られた溶液を測定すると、溶液の残存質量を基準にして０．０９７Ｍ［Ｓｎ］のモル濃度を有していたが、次いで溶媒を蒸発させ、次いで残存している固形分を熱分解させてＳｎＯ$_2$とした。

【０１１０】

ストック溶液Ｓ－１をＳ－２と０．５：１および９：１の容積比で混合して、コーティング溶液作成することにより、前駆体コーティング溶液のＣＳ－ａ、ＣＳ－ｂ、およびＣ

Ｓ－ｃを調製し、ここで、Ｓｎ（ＮＭｅ$_2$）$_4$から、０（ａ）、１０（ｂ）および２０（ｃ）ｍｏｌ％の混合物中の全Ｓｎ濃度とした。次いで、これらの溶液を、４－メチル－２－ペンタノールを用いてさらに希釈して０．０７０Ｍ（全Ｓｎ）としてから、スピンコーティングした。たとえば、２００ｍＬのＣＳ－ｂを調製するために、Ｓｎ（ＮＭｅ$_2$）$_4$（Ｓ－２）から調製したストック溶液の５．６ｍＬを、^{t}ＢｕＳｎ（ＮＥｔ$_2$）$_3$（Ｓ－１）から調製した溶液の５０．４ｍＬに添加し、激しく混合し、および脱水４－メチル－２－ペンタノールを用いて全量２００ｍＬになるように希釈した。前駆体コーティング溶液、濃度、および組成のまとめを表２に示した。

【０１１１】

前駆体コーティング溶液のＣＳ－ｅ～ｈは、ストック溶液Ｓ－４をストック溶液Ｓ－２およびＳ－３と、Ｓｎ（ＮＭｅ$_2$）$_4$（それぞれＣＳ－ｅ、ＣＳ－ｆ）およびＳｎ（Ｏ^{t}Ｂｕ）$_4$（ＣＳ－ｇ、ＣＳ－ｈ）から１０および２０ｍｏｌ％の全Ｓｎ濃度が得られる適切な容積比で混合し、脱水４－メチル－２－ペンタノールを用いて希釈することにより、０．０４４Ｍの全Ｓｎ濃度が得られるようにして調製した。前駆体コーティング溶液のＣＳ－ｄは、ストック溶液Ｓ－４を脱水４－メチル－２－ペンタノールで直接希釈して、最終濃度が０．０４２Ｍ　Ｓｎとなるようにして調製した。たとえば、２００ｍＬの前駆体コーティング溶液ＣＳ－ｅは、７２．６ｍＬのＳ－４を７．０４ｍＬのＳ－３と混合し、脱水４－メチル－２－ペンタノールを用いて全容積が２００ｍＬになるように希釈することによって調製した。

【０１１２】

【表２】

表2

前駆体コーティング溶液	^{t}Bu-Snストック溶液	全濃度[Sn] (M)	Sn(NMe)$_4$からのmol% Sn	Sn(O^{t}Bu)$_4$からのmol% Sn
a	1	0.070	0	0
b	1	0.070	10	0
c	1	0.070	20	0
d	4	0.042	0	0
e	4	0.044	10	0
f	4	0.044	20	0
g	4	0.044	0	10
h	4	0.044	0	20

【０１１３】

前駆体コーティング溶液のＣＳ－ｉは、予め加水分解させたｔ－ブチルスズオキシドヒドロキシドの加水分解物を含むメタノール溶液を、予め加水分解させたｉ－プロピルスズオキシドヒドロキシドの加水分解物の４－メチル－２－ペンタノール溶液と混合し、そのようにして得られた混合物を、’８３９出願に記載されている純溶媒を用いて０．０３Ｍ［Ｓｎ］にまで希釈することにより調製した。そのようにして得られた溶液は、^{i}ＰｒＳｎＯ$_{(3/2-(x/2))}$（ＯＨ）$_x$の加水分解物と^{t}ＢｕＳｎＯ$_{(3/2-(x/2))}$（ＯＨ）$_x$の加水分解物とのブレンド物であることを特徴とし、ここで、ｔ－ＢｕＳｎＯ$_{(3/2-(x/2))}$（ＯＨ）$_x$の割合は、Ｓｎの全モルを基準にして４０％である。

【０１１４】
実施例５　－　選択された程度の放射線感受性配位子を有する技術的コーティングを用いたパターン形成
この実施例では、実施例４に記載したようにして調製したコーティング溶液を用いて生成したコーティングをパターン化することにより得られた結果を提供し、より低い放射線量で改良されたパターン形成が実施されたことを実証する。
【０１１５】
ｔｅｒｔ－ブチルスズオキシドヒドロキシドフォトレジスト膜を、^{t}ＢｕＳｎ（ＮＥｔ$_2$）$_3$から調製された実施例４からの前駆体コーティング溶液から、かつＳｎ（ＮＭｅ$_2$）$_4$またはＳｎ（Ｏ^{t}Ｂｕ）$_4$からのいくつかのコーティング溶液から堆積させ、次いでＥＵＶ照射を用いて暴露させた。ＥＵＶ曲線のための薄膜は、本来のオキシド表面を有するシリコンウェーハ（直径１００ｍｍ）上に堆積させた。ヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）蒸気を用いてそのＳｉウェーハを処理してから堆積させた。^{t}ＢｕＳｎ（ＮＥｔ$_2$）$_3$ならびに０、１０、および２０ｍｏｌ％のＳｎ（ＮＭｅ$_2$）$_4$から表１の仕様に従って調製した、前駆体コーティング溶液のＣＳ－ａ、ＣＳ－ｂ、およびＣＳ－ｃ（０．０７０Ｍ　Ｓｎ）を、Ｓｉ基板に空気中において１５００ｒｐｍでスピンコートし、およびホットプレート上で空気中において１００℃で２分間ベーキングして、残存溶媒および揮発性の加水分解反応生成物を除去した。コーティングおよびベーキング後の膜厚をエリプソメトリで測定すると、約２５～２８ｎｍであった。
【０１１６】
５０個の直径約５００ｕｍの円形パッドのリニアアレイを、Ｌａｗｒｅｎｃｅ　Ｂｅｒｋｅｌｙ　Ｎａｔｉｏｎａｌ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ　Ｍｉｃｒｏ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｔｏｏｌを使用して、ＥＵＶ光を用いてそれぞれのウェーハ上で暴露させた。パッドの暴露時間を段階的に変化させて、それぞれのパッドに送達されたＥＵＶ線量が１．３８～３７．９９ｍＪ・ｃｍ$^{-2}$で指数的に７％の段階となるようにした。暴露させた後、ウェーハをホットプレート上で空気中において１７０℃で２分の暴露後のベーキング（ＰＥＢ）にかけた。次いで、その暴露された膜を２－ヘプタノン中に１５秒間浸漬させ、および同じ現像剤を用いてさらに１５秒間洗浄してネガ調の画像を形成した、すなわち、コーティングの暴露されていない部分を除去した。現像後、空気中で１５０℃において５分間の最終的なホットプレートベーキングを実施した。Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌａｍ　Ｍ－２０００分光エリプソメータを使用して、暴露されたパッドの残存厚みを測定した。そうして測定した厚みを、測定された最大レジスト厚みに対して正規化し、一連の暴露後ベーキング温度で暴露線量の対数に対してプロットして、それぞれのレジストについての特性曲線を作成した。図１０を参照されたい。正規化された厚みに対する対数線量曲線の最大の勾配は、フォトレジストコントラスト（γ）として定義され、およびこの点を通って引いた接線が１に等しくなる線量の値がフォトレジスト線量対ゲル値（D_g）と定義される。このようにして、フォトレジストの特性表示に使用される共通パラメーターは、Ｍａｃｋ，Ｃ．，Ｆｕｎｄａｍｅｎｔａｌ　Ｐｒｉｎｃｉｐｌｅｓ　ｏｆ　Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｌｉｔｈｏｇｒａｐｈｙ，Ｊｏｈｎ　Ｗｉｌｅｙ＆Ｓｏｎｓ（Ｃｈｉｃｈｅｓｔｅｒ，Ｕ．Ｋ．），ｐｐ．２７１～２７２，２００７に従って近似させることができる。
【０１１７】
そのようにして得られた曲線は、暴露で生成したネガ調のコントラストを明らかに示し、なぜなら、それぞれのレジスト膜での残存パッドの厚みがほぼゼロで始まり、D_gの近傍で最大値に達するからである。Ｓｎ（ＮＭｅ$_2$）$_4$に対応する前駆体コーティング溶液中のＳｎのモル分率が、０（D_g＝１３．８ｍＪ・ｃｍ$^{-2}$）から、１０％（D_g＝１０．６ｍＪ・ｃｍ$^{-2}$）および最終的に２０％（D_g＝５．８ｍＪ・ｃｍ$^{-2}$）と高くなるにつれて、現像速度の変化を開始させるのに必要な線量が明らかに低下していくことが観察される。
【０１１８】
高解像度のラインースペースパターンも同様に、ＥＵＶスキャナー、ならびに前駆体コ

ーティング溶液のＣＳ－ｄ、ＣＳ－ｅおよびＣＳ－ｆからキャストしたｔｅｒｔ－ブチルスズオキシドヒドロキシドフォトレジスト膜を使用して印刷した。本来のオキシド表面を有するシリコンウェーハ（直径３００ｍｍ）を、追加の表面処理を加えることなく基板として使用した。先に述べたようにして、^{t}ＢｕＳｎ（ＮＥｔ$_{2}$）$_{3}$および０、１０、または２０ｍｏｌ％のＳｎ（ＮＭｅ$_{2}$）$_{4}$もしくはＳｎ（Ｏ^{t}Ｂｕ）$_{4}$から調製した前駆体コーティング溶液のＣＳ－ｄ～ｈおよびＣＳ－ｉを空気中において１０００ｒｐｍまたは１５００ｒｐｍ（ＣＳ－ｄの場合のみ）でＳｉ基板上にスピンコートし、ホットプレート上で空気中において１００℃で２分間かけてベーキングした。

【０１１９】

そのコーティングされた基板を、ＮＸＥ：３３００Ｂ　ＥＵＶスキャナー（ダイポール６０ｘ照明、０．３３の開口数）を使用して極端紫外線に暴露させた。そのコーティングしたウェーハ上に３２ｎｍのピッチで１６ｎｍの線のパターンを投影し、次いで２分間、１００℃の塗布語ベーキング（ＰＡＢ）を行った。次いで、その暴露させたレジスト膜および基板をホットプレート上で空気中において１７０℃で２分間のＰＥＢにかけた。次いで、その暴露された膜を２－ヘプタノン中で１５秒かけて現像し、次いで同じ現像剤を用いてさらに１５秒間洗浄してネガ調の画像を形成した、すなわち、コーティングの暴露されていない部分を除去した。現像後、空気中で１５０℃において５分間の最終的なホットプレートベーキングを実施した。図１１に、そのようにして得られた、ｔｅｒｔ－ブチルスズオキシドヒドロキシドフォトレジスト膜から現像したレジスト線のＳＥＭ画像を示す。^{t}ＢｕＳｎ（ＮＥｔ$_{2}$）$_{3}$（ＣＳ－ｄ）、ならびに１０または２０ｍｏｌ％のＳｎ（ＮＭｅ$_{2}$）$_{4}$（それぞれＣＳ－ｅ、ＣＳ－ｆ）、またはＳｎ（Ｏ^{t}Ｂｕ）$_{4}$（ＣＳ－ｇ、ＣＳ－ｈ）から調製した前駆体コーティング溶液からキャストしたそれぞれの膜について、画像形成線量、限界寸法、および線幅粗さを示す。この場合も前駆体コーティング溶液に添加されるＳｎＸ$_{4}$の割合が高くなるにつれて、画像形成線量が低下することが観察される。１６ｎｍの限界寸法を達成するために必要とされる画像形成線量を、前駆体コーティング溶液ｄ～ｉからキャストされたそれぞれの膜の計算上のＬＷＲに対してプロットして図１２にプロットした。重要なことに、ＣＳ－ｅおよびｆからキャストされた膜では、ＣＳ－ｉと比較して、線幅－粗さ（ＬＷＲ）の増大を伴うことなく、必要とされる画像形成線量の３０％を超える低下が観察され、これは、予め加水分解させて混合したアルキル配位子配合物よりも実質的に改良されており、パターン形成線量とＬＷＲとの間で一般的に観察される逆相関の（その線量範囲を超える）重要な迂回であることを示す。

【０１２０】

実施例６　－

ｔｅｒｔ－ブチルおよびメチルの放射線感受性配位子を混合したもので調製したコーティングについてパターン化性能を評価する。

【０１２１】

具体的には、^{t}ＢｕＳｎＸ$_{3}$およびＭｅＳｎＸ$_{3}$化合物を含む前駆体溶液をインサイチューで加水分解させることによって調製した、^{t}ＢｕＳｎＯ$_{(3/2-(x/2))}$（ＯＨ）$_{x}$とＭｅＳｎＯ$_{(3/2-(x/2))}$（ＯＨ）$_{x}$との混合物を含む有機スズオキシドヒドロキシドフォトレジスト膜に関連して、前駆体溶液の調製、膜のコーティング、およびリソグラフィ性能を調べた。

【０１２２】

ＭｅＳｎＣｌ$_{3}$（Ｇｅｌｅｓｔ）から、以下のようにしてＭｅＳｎ（Ｏ^{t}Ｂｕ）$_{3}$（ＦＷ＝３５３．１、以後Ｐ－６）を合成した。滴下ロートおよびマグネチックスターラーバーを備えたオーブン乾燥させたＲＢＦに０．８Ｍペンタン中のＭｅＳｎＣｌ$_{3}$を仕込んだ。氷浴で冷却しながら、滴下ロートからペンタン中４モル当量のジエチルアミン（５．５Ｍ）を滴下により添加した。添加が完了したら、４モル当量のｔｅｒｔ－ブチルアルコールのペンタン中混合物（容積で３．２５：１）を添加し、その溶液を室温で３０分間撹拌させた。次いで、その反応混合物を濾過し、真空下で揮発性物を除去すると、反応生成物が軽油として得られた。次いで、その反応生成物を５５～６０℃（約０．１ｔｏｒｒ）で

蒸留した。

【０１２３】

脱水４－メチル－２－ペンタノール中に溶解させることにより、Ｐ－６のストック溶液を調製した。このＭｅＳｎ（Ｏ^{t}Ｂｕ）$_{3}$の溶液を、上述の溶液Ｓ－４の場合と同じようにして、４－メチル－２－ペンタノール中で^{t}ＢｕＳｎ（ＮＥｔ$_{2}$）$_{3}$から調製した第二のストック溶液と各種の容積比で混合し、同一の溶媒を用いて希釈して０．０５Ｍの全Ｓｎ濃度とした。この方法により、ＭｅＳｎ（ＯｔＢｕ）$_{3}$として添加した、０～６０ｍｏｌ％の範囲の全アルキル－Ｓｎ濃度の一連の前駆体溶液を調製した。これらの前駆体溶液を１００ｍｍのＳｉ基板上にコーティングし、１００℃でベーキングしてから、線量を変えながらＥＵＶ照射に暴露させて、先に述べたようなコントラストアレイを作成した。

【０１２４】

暴露後、そのコーティングされたウェーハを空気中において１７０℃でベーキングし、および２－ヘプタノン中で１５秒間かけて現像し、同一の溶媒を入れた洗浄ビンを用いて１５秒間洗浄し、次いでＮ$_{2}$下で乾燥させ、および空気中１５０℃で５分間ベーキングした。それぞれ暴露したパッドの残存厚みを測定して、線量の関数としてプロットした（図１３）。求めたレジストの計量値（実施例５参照）を表２に示す。図１３から、前駆体溶液中のＭｅＳｎ（ＯｔＢｕ）$_{3}$のｍｏｌ％が高くなるほど、Ｄ$_{g}$が小さくなることが観察されるが、それに対してコントラストは、比較的低いＤ$_{g}$値の場合でも高いままである。重要なことに、残存厚み＜＜Ｄ$_{g}$が常にほとんどゼロであり、これは、暴露されていない領域ではそのレジストが一掃されて、最小限の残分（スカム）のみが存在することを示唆する。

【０１２５】

【表３】

表2

Mol % MeSn(OtBu)$_3$	D_g (mJ/cm^2)	γ コントラスト
0	16.1	15.8
10	14.1	14.8
20	11.6	15.6
40	7.3	12.7
60	2.3	9.4

【０１２６】

同様に加工されたウェーハ上で３６ｎｍのピッチで１８ｎｍの線のパターンを、Ｌａｗｒｅｎｃｅ　Ｂｅｒｋｅｌｙ　Ｎａｔｉｏｎａｌ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ　Ｍｉｃｒｏ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｔｏｏｌを使用し、１３．５ｎｍ波長の放射線、ダイポール照明、および０．３の開口数を使用して暴露させた。ＳＥＭを用いて線幅（ＣＤ）を測定し、画像形成線量に対してプロットした（図１４）。この場合も前駆体溶液中のＭｅＳｎ（Ｏ^{t}Ｂｕ）$_{3}$のモル分率が高くなるにつれて、所定の線幅を達成するために必要とされる画像形成線量が著しく少なくなることが見出される。ａ）２０％、ｂ）４０％、およびｃ）６０％のＰ－６を含む前駆体溶液の場合の、同一のウェーハからの代表的なＳＥＭ画像を図１５に示す。

【０１２７】

上記の実施形態は、説明することを目的としており、本明細書を限定するものではない。追加の実施形態が請求項中にも存在する。加えて、特定の実施形態に関連して本発明を

説明してきたが、当業者であればよく認識するであろうように、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態および詳細における変化形態がなされ得る。上に参照した文献の組み込みはいずれも限定されており、本明細書における明白な開示に反するいかなる主題も組み込まれない。特定の構造物、組成物および／またはプロセスが、成分、素子、構成要素または他のパーティションを用いて本明細書に記載される限り、そうではないと特に断らない限り、本明細書における開示は、特定の実施形態、特定の成分、素子、構成要素、他のパーティション、またはそれらの組合せを含む実施形態、および説明において示唆してきたような主題の基本的な本質を変化させない追加の特徴を含む、そのような特定の成分、構成要素、他のパーティション、またはそれらの組合せから実質的になる実施形態を包含することが理解される。

【 図１ 】

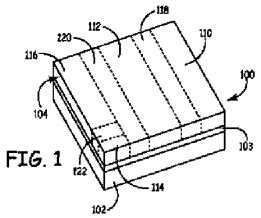


FIG. 1

【 図２ 】

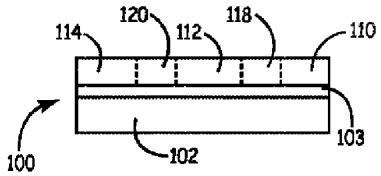


FIG. 2

【 図３ 】

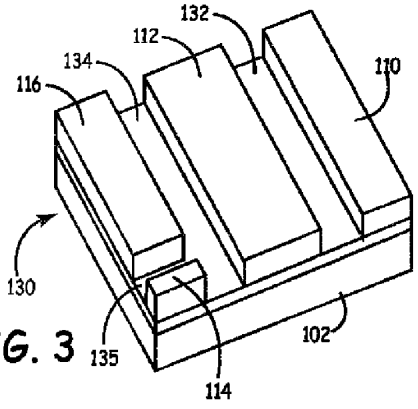


FIG. 3

【図４】

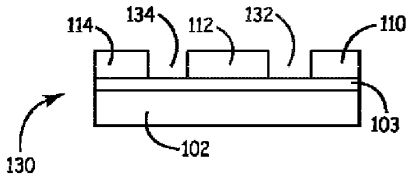


FIG. 4

【図５】

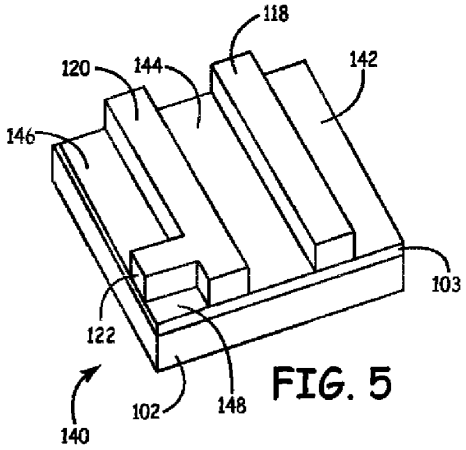


FIG. 5

【図６】

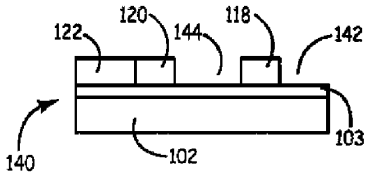
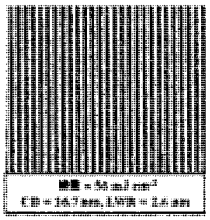


FIG. 6

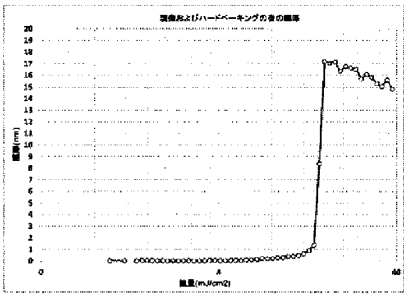
【図７】

図7



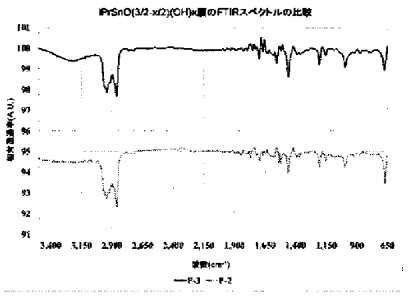
【図８】

図8



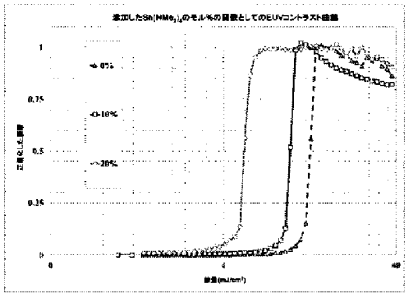
【図９】

図9



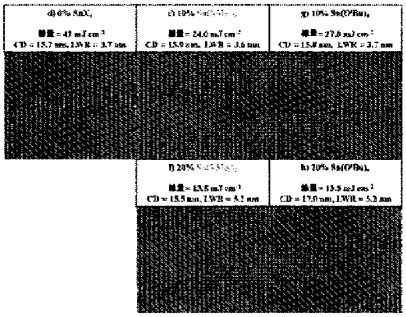
【図１０】

図10



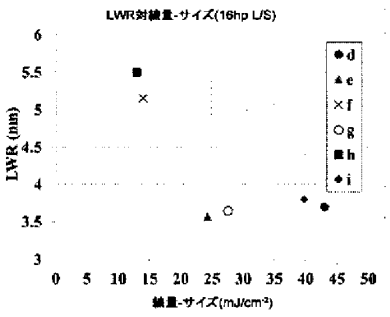
【図１１】

図11



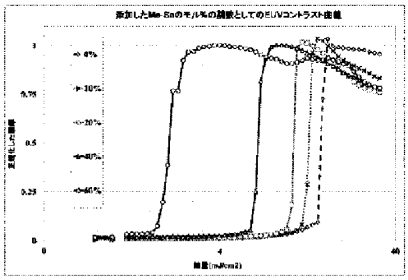
【図１２】

図12



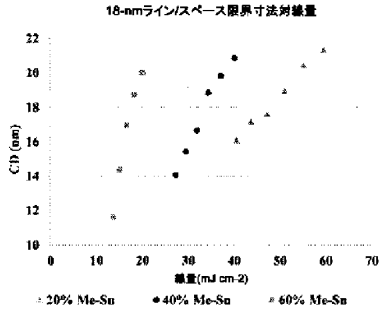
【図１３】

図13



【 図１ ４ 】

図14



【 図１ ５ 】

Fig. 15



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2016/056637

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 5-8, 12-14, 19, 20, 24-26
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Group I: Claims 1-4, 9-11, 15-18, 27 are directed to a coating solution comprising a first organometallic composition represented by the formula $RzSnO(2-(z/2)-(x/2))(OH)x$, or $R'nSnX(4-n)$ and a method for forming a radiation patternable coating.

Group II: Claim 28 is directed to a structure comprising a substrate and a radiation sensitive coating comprising an alkyl metal oxide hydroxide characterized by a specific dose-to-gel value.

Group III: Claims 29-31 are directed to a structure comprising a substrate comprising an inorganic semiconductor layer and a radiation sensitive coating material along a surface characterized by a specific EUV patterning results of the coating material.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (2)) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2016/056637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/16(2006.01)i, G03F 7/00(2006.01)i, G03F 1/22(2012.01)i, G03F 7/031(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F 7/16; H01L 21/311; G03F 7/038; C08K 5/58; H01L 23/00; H01L 21/288; C08K 9/02; C08G 59/14; C08K 5/57; B32B 27/00; G03F 7/00; G03F 1/22; G03F 7/031

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models
Japanese utility models and applications for utility models

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: coating solution, solvent, organometallic composition, RzSnO(2-(z/2)-(x/2)(OH)x, ligand, hydrolysable metal compound

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014-150411 A1 (THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY) 25 September 2014 See paragraphs [0007], [0044], [0056].	27-28
Y A		1-4,9-11,15-18 21-23,29-31
Y	EP 1067595 A2 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 10 January 2001 See paragraphs [0021], [0056]; and claims 2, 5, 15-17.	1-4,21-23
Y	US 2011-0166268 A1 (DEELMAN, B. J. et al.) 07 July 2011 See abstract; paragraph [0023]; and claim 1.	9-11,15-18,21-23
X	US 2012-0223418 A1 (STOWERS, J. K. et al.) 06 September 2012 See paragraphs [0077], [0087], [0094]; and figure 1.	29-31
A	WO 2015-064602 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 07 May 2015 See claim 1.	1-4,9-11,15-18 ,21-23,27-31
A	US 3635883 A (STAMM, WALTER) 18 January 1972 See column 2, lines 63-72.	1-4,9-11,15-18 ,21-23,27-31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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	Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.2017)	**30 May 2017 (30.05.2017)**

Name and mailing address of the ISA/KR
International Application Division
Korean Intellectual Property Office
189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer
CHO, Han Sol
Telephone No. +82-42-481-5580

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2016/056637

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014-150411 A1	25/09/2014	CA 2907037 A1	25/09/2014
		EP 2970636 A1	20/01/2016
		MX 2015013161 A	14/06/2016
		US 2014-0303283 A1	09/10/2014
		US 2015-0240114 A1	27/08/2015
EP 1067595 A2	10/01/2001	EP 1067595 A3	16/01/2002
		EP 1146141 A2	17/10/2001
		EP 1146141 A3	16/01/2002
		JP 2001-081560 A	27/03/2001
		JP 2002-146532 A	22/05/2002
		JP 3576934 B2	13/10/2004
		JP 3677218 B2	27/07/2005
		KR 10-0333933 B1	22/04/2002
		KR 10-0399478 B1	29/09/2003
		KR 10-2001-0015186 A	26/02/2001
		KR 10-2001-0090005 A	17/10/2001
		TW 467963 B	11/12/2001
		US 6238734 B1	29/05/2001
		US 6503561 B1	07/01/2003
US 2011-0166268 A1	07/07/2011	BR PI0912480 A2	29/12/2015
		CN 102099364 A	15/06/2011
		CN 102099364 B	13/05/2015
		EP 2123659 A1	25/11/2009
		EP 2300487 A1	30/03/2011
		MX 2010012407 A	17/12/2010
		US 8198352 B2	12/06/2012
		WO 2009-138474 A1	19/11/2009
US 2012-0223418 A1	06/09/2012	US 9281207 B2	08/03/2016
		WO 2012-118847 A2	07/09/2012
		WO 2012-118847 A3	03/01/2013
WO 2015-064602 A1	07/05/2015	CN 105683835 A	15/06/2016
		EP 3064997 A1	07/09/2016
		EP 3064997 A4	23/11/2016
		JP 2015-087609 A	07/05/2015
		KR 10-2016-0064167 A	07/06/2016
		TW 201523136 A	16/06/2015
		US 2016-0240816 A1	18/08/2016
US 3635883 A	18/01/1972	None	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/004 (2006. 01)	C 0 9 D 185/00	
	G 0 3 F 7/004	

(81) 指定国 AP(BW/GH/GM/KE/LR/LS/MW/MZ/NA/RW/SD/SL/ST/SZ/TZ/UG/ZM/ZW/) , EA(AM/AZ/BY/KG/KZ/RU/T J/TM/) , EP(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/R O/RS/SE/SI/SK/SM/TR) , OA(BF/BJ/CF/CG/CI/CM/GA/GN/GQ/GW/KM/ML/MR/NE/SN/TD/TG) , 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/G T/HN/HR/HU/ID/IL/IN/IR/IS/JP/KE/KG/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/SM/ST/SV/SY/TH/TJ/TM/TN/TR/ TT/TZ/UA

(72) 発明者 ジェレミー・ティ・アンダーソン
アメリカ合衆国９７３３０オレゴン州コーバリス、ノースウエスト・メンロ・ドライブ１８４５番
(72) 発明者 ブライアン・ジェイ・カーディノー
アメリカ合衆国９７３３０オレゴン州コーバリス、ノースウエスト・ウッドランド・ドライブ１５０４番
(72) 発明者 ジョセフ・ビー・エドソン
アメリカ合衆国９７３３３オレゴン州コーバリス、サウスイースト・ベイショア・サークル９０８番
(72) 発明者 カイ・ジアン
アメリカ合衆国９７３３３オレゴン州コーバリス、サウスウエスト・バーディ・ドライブ１１５１番
(72) 発明者 ダグラス・エイ・ケシュラー
アメリカ合衆国９７３３０オレゴン州コーバリス、ノースウエスト・ロリ・プレイス８９２７番
(72) 発明者 アラン・ジェイ・テレッキー
アメリカ合衆国９７３２１オレゴン州オールバニー、ノースウエスト・クラスター・オーク・アベニュー２０８０番

F ターム(参考) 2H196 AA25 BA16 DA01 EA07 FA01 GA03 HA01
2H197 AA09 CA01 CA03 CA06 CA08 CA09 CA10 CE01 CE10 GA01 HA03 JA22
2H225 AN10P AN80P CA12 CB14 CC01 CC11 CD05
4J038 AA011 HA161 HA561 JA19 JC41 KA06 PA17 PB09
4K030 AA11 AA14 BA01 CA04 CA12 EA03 FA10 HA01 JA09 JA10 JA11

Espacenet

Bibliographic data: KR20180054917 (A) — 2018-05-24

ORGANOTIN OXIDE HYDROXIDE PATTERNING COMPOSITIONS, PRECURSORS, AND PATTERNING

Inventor(s): MEYERS STEPHEN T; ANDERSON JEREMY T; CARDINEAU BRIAN J; EDSON JOSEPH B; JIANG KAI; KESZLER DOUGLAS A; TELECKY ALAN J ± (메이어스, 스티븐, 티., ; 앤더슨, 제레미, 티., ; 카르디네우, 브라이언, 제이., ; 에드슨, 조셉, 비., ; 지앙, 카이, ; 케쉴러, 더글라스, 에이., ; 텔레키, 앨런, 제이.)

Applicant(s): INPRIA CORP [US] ± (인프리아 코포레이션)

Classification: **- international:** ***G03F1/22; G03F7/00; G03F7/031; G03F7/16***
- cooperative: C23C14/086 (US); C23C16/407 (US); C23C16/45561 (US); G03F1/22 (KR); G03F7/0025 (KR); G03F7/0042 (US); G03F7/0043 (EP, US); G03F7/031 (KR); G03F7/16 (KR); G03F7/162 (EP, US); G03F7/167 (US); G03F7/168 (EP, US); G03F7/2004 (US); G03F7/325 (US); G03F7/38 (US); G03F7/40 (US)

Application number: KR20187013486 20161012 Global Dossier

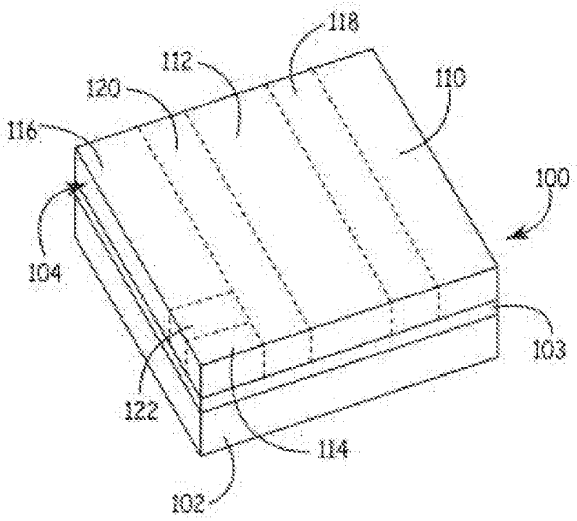
Priority number(s): US201562240812P 20151013 ; US201662297540P 20160219 ; WO2016US56637 20161012

Also published as: CN108351594 (A) EP3391148 (A2) EP3391148 (A4) JP2019500490 (A) JP2021073367 (A) JP6805244 (B2) KR102204773 (B1) KR20210008151 (A) TW201734025 (A) US10228618 (B2) US10732505 (B1) US10775696 (B2) US2017102612 (A1) US2019137870 (A1) US2020257196 (A1) US2020371439 (A1) WO2017066319 (A2) WO2017066319 (A3) WO2017066319 (A8) WO2017066319 (A8) less

Abstract not available for KR20180054917 (A)
Abstract of corresponding document: US2017102612 (A1)

Organometallic precursors are described for the formation of high resolution lithography patterning coatings based on metal oxide hydroxide chemistry. The precursor compositions generally comprise ligands readily hydrolysable by water vapor or other OH source composition under modest conditions. The organometallic precursors generally comprise a radiation sensitive organo ligand to tin that can result in a coating

that can be effective for high resolution patterning at relatively low radiation doses and is particularly useful for EUV patterning. The precursors compositions are readily processable under commercially suitable conditions. Solution phase processing with in situ hydrolysis or vapor based deposition can be used to form the coatings.



Entegris, EX1004, p. 139

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0054917
(43) 공개일자 2018년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/16 (2006.01) *G03F 1/22* (2012.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/16 (2013.01)
G03F 1/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7013486
(22) 출원일자(국제) 2016년10월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년05월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/056637
(87) 국제공개번호 WO 2017/066319
국제공개일자 2017년04월20일
(30) 우선권주장
62/240,812 2015년10월13일 미국(US)
62/297,540 2016년02월19일 미국(US)

(71) 출원인
인프리아 코포레이션
미국 오레건주 97330 코발리스 스위트 203 노스웨스트 먼로 애비뉴 2001
(72) 발명자
메이어스, 스티븐, 티.
미국 오레건 97330 코발리스 노스웨스트 우드랜드 드라이브 1755
앤더슨, 제레미, 티.
미국 오레건 97330 코발리스 노스웨스트 맨로 드라이브 1845
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김애라

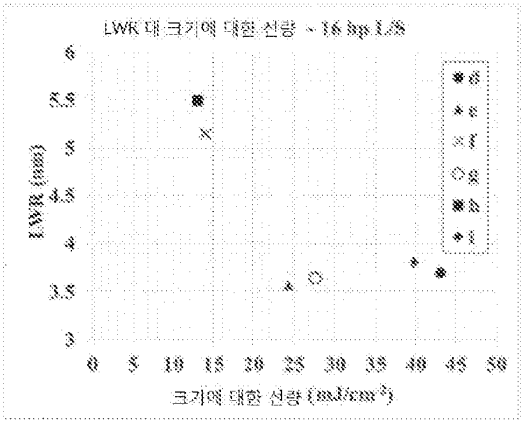
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 **유기주석 옥사이드 하이드록사이드 패터닝 조성물, 전구체 및 패터닝**

(57) 요 약

금속 옥사이드 하이드록사이드 화학을 기초로 한 고해상도 리소그래피(lithography) 패터닝 코팅 형성을 위한 유기 금속 전구체가 기재되어 있다. 상기 전구체 조성물은 일반적으로 온화한 조건하에 수증기 또는 다른 OH 공급원 조성물에 의해 쉽게 가수분해될 수 있는 리간드를 포함한다. 상기 유기 금속 전구체는 일반적으로 비교적 낮은 방사선 선량(radiation dose)에서 고해상도 패터닝에 효과적일 수 있고 EUV 패터닝에 특히 유용한 코팅을 제공할 수 있는, 주석과의 방사선 민감성 유기 리간드를 포함한다. 상기 전구체 조성물은 상업적으로 적합한 조건하에서 쉽게 처리할 수 있다. 현장(in situ) 가수분해 또는 증기 기반 증착(deposition)을 이용한 용액 상(solution phase) 처리로 상기 코팅을 형성할 수 있다.

대 표 도 - 도12



Entegris, EX1004, p. 140

(52) CPC특허분류
G03F 7/0025 (2013.01)
G03F 7/031 (2013.01)
(72) 발명자
카르디네우, 브라이언, 제이.
미국 오레건 97330 코발리스 노스웨스트 우드랜드 드라이브 1504
에드슨, 조셉, 비.
미국 오레건 97333 코발리스 사우스이스트 베이쇼어 써클 908
지앙, 카이
미국 오레건 97333 코발리스 사우스웨스트 버더 드라이브 1151
캐설러, 더글라스, 에이.
미국 오레건 97330 코발리스 노스웨스트 포러 플레이스 8927
텔레키, 앨런, 제이.
미국 오레건 97321 올버니 노스웨스트 클러스터 오크 애비뉴 2080

Entegris, EX1004, p. 141

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기 용매;

식 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 또는 식 R'_nSnX_{4-n}(여기서, $0 < z \leq 2$이고, $0 < (z+x) \leq 4$이고, n은 1 또는 2이고, R 및 R'는 독립적으로 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹이고, X는 Sn에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합이다)으로 표시되는 제1 유기 금속 조성물, 또는 이들의 혼합물; 및

식 MX'_v(여기서, M은 원소주기율표의 2족 내지 16족에서 선택되는 금속이고, v는 2 내지 6의 수이고, X'는 가수분해성 M-X 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합이다)로 표시되는 가수분해성 금속 화합물을 포함하는 코팅 용액.

청구항 2

제1항에 있어서, M이 Sn이고 v가 4인 코팅 용액.

청구항 3

제2항에 있어서, 약 2 내지 60mole%의 Sn이 상기 가수분해성 금속 화합물에 존재하는 코팅 용액.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용액 중에 약 0.0025M 내지 약 1.5M의 주석이 존재하는 코팅 용액.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, X 및 X'가 알킬아미도 또는 디알킬아미도($-NR^1R^2$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 실옥소($-OSiR^1R^2R^3$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 실릴아미도($-N(SiR^1_3)(R^2)$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 디실릴아미도($-N(SiR^1_3)(SiR^2_3)$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 알콕소 및 아릴옥소(-OR, 여기서 R은 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알킬 또는 아릴 그룹이다), 아지도($-N_3$), 알킬니도(alkylnido)(-C≡CR, 여기서 R은 1 내지 9개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 아미데이토(amidato)($-NR^1(COR^2)$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 아미디네이토(amidinato)($-NR^1C(NR^2)R^3$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 이미도($-N(COR^1)(COR^2)$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 또는 이의 불소화 유사체, 또는 이의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 것인 코팅 용액.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, X 및 X'가 독립적으로 $-NR^1R^2$ 또는 $-OR^3$ 리간드이고, 여기서 R^1, R^2 및 R^3은 C1-C10 알킬 또는 사이클로알킬 그룹, 또는 이들의 조합인 것인 코팅 용액.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R 및 R'가 메틸, 에틸, i-프로필, n-부틸, s-부틸 또는 t-부틸 그룹

Entegris, EX1004, p. 142

인 것인 코팅 용액.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용매가 알콜, 에스테르 또는 이의 혼합물인 것인 코팅 용액.

청구항 9

유기 용매;

총 금속 함량의 약 10mole% 이상의, 식 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 또는 식 R_nSnX_{4-n}(여기서, $0 < z \leq 2$이고, $0 < (z+x) \leq 4$이고, n은 1 또는 2이고, R은 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹이고, X는 가수분해성 Sn-X 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합이다)로 표시되는 제1 유기 금속 조성물, 또는 이들의 혼합물; 및

총 금속 함량의 약 10mole% 이상의, 식 $R'_ySnX'_{4-y}$(여기서, y는 1 또는 2이고, R'는 R과는 다른 하이드로카빌 그룹이고, X'는 가수분해성 Sn-X' 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합으로서 X와 동일하거나 상이하다)로 표시되는 제2 유기 금속 조성물을 포함하는 코팅 용액.

청구항 10

제9항에 있어서, R이 t-부틸이고 R'가 메틸인 것인 코팅 용액.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, X 및 X'가 알킬아미도 또는 디알킬아미도($-NR^1R^2$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 실옥소($-OSiR^1R^2R^3$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 실릴아미도($-N(SiR^1_3)(R^2)$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 디실릴아미도($-N(SiR^1_3)(SiR^2_3)$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 알콕소 및 아릴옥소(-OR, 여기서 R은 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알킬 또는 아릴 그룹이다), 아지도($-N_3$), 알킬니도($-C\equiv CR$, 여기서 R은 1 내지 9개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 아미데이토($-NR^1(COR^2)$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 아미디네이토($-NR^1C(NR^2)R^3$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 이미도($-N(COR^1)(COR^2)$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 또는 이의 불소화 유사체, 또는 이의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 것인 코팅 용액.

청구항 12

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용액 중에 약 0.0025M 내지 약 1.5M의 주석이 존재하고, 상기 용매가 알콜, 에스테르 또는 이의 혼합물인 것인 코팅 용액.

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 총 금속 함량의 약 10mole% 이상의, 식 $R''_ySnX''_{4-y}$(여기서, y는 1 또는 2이고, R"는 R 및 R'와는 다른 하이드로카빌 그룹이고, X"는 가수분해성 Sn-X" 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합으로서 X 및/또는 X'와 동일하거나 상이하다)로 표시되는 제3 유기 금속 조성물을 추가로 포함하는 코팅 용액.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, R 또는 R'가 메틸, 에틸, i-프로필, n-부틸, s-부틸 또는 t-부틸 그룹인 것인 코팅 용액.

청구항 15

Entegris, EX1004, p. 143

방사선 패턴화가능한 코팅의 형성 방법으로서, 상기 방법은

기판 상의 전구체 코팅을 물에 노출시키는 것을 포함하고, 여기서 상기 전구체 코팅은

식 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 또는 식 R'_nSnX_{4-n}(여기서, $0 < z \leq 2$이고, $0 < (z+x) \leq 4$이고, n은 1 또는 2이고, R 및 R'는 독립적으로 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹이고, X는 가수분해성 Sn-X 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합이다)의 제1 유기 금속 조성물, 또는 이들의 혼합물; 및

식 $R''_ySnX'_{4-y}$(여기서, y는 1 또는 2이고, R"는 R'와는 다르고, X'는 가수분해성 Sn-X' 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합으로서 X와 동일하거나 상이하다)의 제2 유기 금속 조성물 또는 식 ML_v(여기서, $2 \leq v \leq 6$이고, L은 가수분해성 M-L 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합으로서 X 및 X'와 동일하거나 상이하다)의 무기 조성물, 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 노출 결과 상기 전구체 코팅이 가수분해되어 $(((R \text{ 및/또는 } R')_aR''_b)SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w$(여기서, $0 < (a + b) \leq 2$이고, $0 < (a + b + w) < 4$이다) 또는 $y\ ((R \text{ 또는 } R')_aR''_b)SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot zMO_{((m/2)-1/2)}(OH)_2$(여기서, $0 < (a + b) \leq 2$이고, $0 < (a + b + w) < 4$이고, m은 M^{m+}의 공식 원자가(formal valence)이고, $0 \leq 1 \leq m$이고, y/z는 (0.05 내지 0.6)이고, M은 M' 또는 Sn이고, M'는 원소주기율표의 2족 내지 16족의 비-주석 금속이다)을 포함하는 코팅을 형성하는 것인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 노출 단계가 상기 기판을 약 45℃ 내지 약 250℃의 온도로 약 0.5분 내지 약 30분 동안 가열하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 전구체 코팅이 유기 용매 중에 약 0.0025M 내지 약 1.5M의 주석을 갖는 용액을 이용하여 형성되는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 용액이 스핀 코팅되어 상기 전구체 코팅을 형성하는 것인 방법.

청구항 19

제15항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 유기 금속 조성물이 R'_nSnX_{4-n}을 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제15항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 조성물이 SnL_4를 포함하는 것인 방법.

청구항 21

금속 탄소 결합 및 금속 산소 결합을 갖는 유기 리간드를 갖는 금속 양이온과의 옥소-하이드록소 네트워크를 포함하는 방사선 패턴화가능한 코팅의 형성 방법으로서, 상기 방법은

주위 대기로부터 차단된 증착 챔버(deposition chamber)에, 식 R_nSnX_{4-n}(여기서, n은 1 또는 2이고, R은 금속-탄소 결합을 이용해 Sn에 결합된 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 유기 리간드이고, X는 Sn과 가수분해성 결합을 갖는 리간드이다)으로 표시되는 조성물을 포함하는 제1 전구체 증기를 투입하고,

연속하여 또는 동시에, 상기 증착 챔버내 조건하에 상기 제1 전구체 증기내 조성물과 반응할 수 있는 산소 함유 화합물을 포함하는 제2 전구체 증기를 투입하여 X 리간드(들)와의 반응 생성물을 포함하는 비휘발성 성분과 휘발성 성분의 조성물을 형성하는 것을 포함하고,

여기서, 기판은 상기 조성물의 비휘발성 성분을 수용하는 표면을 갖는 것으로 구성되는 것인 방법.

청구항 22

Entegris, EX1004, p. 144

제21항에 있어서, 상기 제2 전구체 증기가 수증기를 포함하는 것인 방법.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 상기 증착 챔버가 약 0.01 Torr 내지 약 25 Torr의 압력을 갖는 것인 방법.

청구항 24

제21항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 증착 챔버가 약 40℃ 내지 약 175℃의 온도를 갖는 것인 방법.

청구항 25

제21항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 전구체 증기를 투입하는 각 사이클 사이에 불활성 퍼지 가스를 투입하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 26

제21항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 챔버에, ML_v(여기서, $2 \leq v \leq 6$이고, L은 산화성 리간드 또는 가수분해성 M-L 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합이고, M은 원소주기율표의 2족 내지 16족의 금속이다)를 포함하는 제3 전구체를 별도로 투입하는 것인 방법.

청구항 27

표면을 갖는 기판과 그 기판 상의 코팅을 포함하는 코팅된 기판으로서, 상기 코팅이 식 $y\ (R_zSnO_{(2-(z/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot zMO_{(m/2)-1/2)}(OH)_1$(여기서, R은 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹 또는 이의 조합이고, $0 < z \leq 2$이고, $0 < (z + w) \leq 4$이고, m은 M^{m+}의 공식 원자가이고, $0 \leq 1 \leq m$이고, y/z는 (0.05 내지 0.6)이고, M은 M' 또는 Sn이고, M'는 원소주기율표의 2족 내지 16족의 비-주석 금속이다)로 표시되는 유기 금속 조성물을 포함하는 것인 코팅된 기판.

청구항 28

기판과, 약 6.125mJ/㎠ 이하의 단위겔당 선량(dose-to-gel, D_g)을 갖는 알킬 금속 옥사이드 하이드록사이드를 포함하는 방사선 민감성 코팅을 포함하는 구조물.

청구항 29

표면을 따라 무기 반도체층과 방사선 민감성 코팅 물질을 포함하는 기판을 포함하는 구조물로서, 상기 방사선 코팅 물질은 13.5nm 파장의 EUV광으로 32nm 피치(pitch)의 16nm 라인(line) 패턴으로 패턴화되어 약 8mJ/㎠ 내지 약 25mJ/㎠의 선량(dose)으로 약 4nm 이하의 선폭 거칠기(line width roughness, LWR)를 갖는 16nm의 임계치수(critical dimension)를 달성할 수 있는 것인 구조물.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 방사선 민감성 코팅 물질이 5중량% 이상의 금속을 갖는 것인 구조물.

청구항 31

제29항에 있어서, 상기 방사선 민감성 코팅 물질이 20중량% 이상의 금속을 갖는 것인 구조물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 언급

[0002] 본원은 2015년 10월 13일에 출원된 동시 계류 중인 미국 가특허출원 제62/240,812호(Meyers et al., 발명의 명칭: "전구체 증기 증착을 이용한 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 패터닝 조성물"), 및 2016년 2월 19일에 출원된 동시 계류 중인 미국 가특허출원 제62/297,540호(Cardineau et al., 발명의 명칭: "유기주석 옥사이드 하

Entegris, EX1004, p. 145

이드록사이드 포토레지스트 필름용 전구체 조성물")를 우선권 주장하며, 이들은 모두 본원에 참조로 도입된다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은 유기주석 옥사이드 하이드록사이드를 포함하는 코팅을 형성하기 위해 코팅될 수 있고 현장(in situ) 가수분해될 수 있는 전구체 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 낮은 선폭 거칠기(line width roughness, LWR)를 갖는 고해상도 패턴을 형성하기 위한 자외선(ultraviolet, UV)광, 극자외선(extreme ultraviolet, EUV)광 또는 전자 빔 방사선(electron-beam radiation)에 의해 효과적으로 패턴화될 수 있는 방사선 민감성 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 코팅에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 반도체 기반 장치 뿐만 아니라 다른 전자 장치 또는 다른 복합 미세 구조물의 형성을 위하여, 일반적으로 구조물을 통합하기 위해 재료를 패턴화한다. 따라서, 구조물은 일반적으로 다양한 재질의 패턴이 형성되는 순차적 증착(deposition) 및 에칭(etching) 단계의 반복 공정을 통하여 형성된다. 이러한 방식으로, 다수의 장치가 작은 영역으로 형성될 수 있다. 본 기술의 일부 진보는 장치에 대한 차지 공간(footprint)의 감소를 수반할 수 있고, 이는 성능 향상에 바람직할 수 있다.

[0006] 유기 조성물은 방사선 패턴화된 레지스트로서 이용될 수 있어서, 방사선 패턴은 상기 패턴에 대응하는 유기 조성물의 화학 구조를 변경하는데 사용된다. 예를 들어, 반도체 웨이퍼의 패터닝 공정은 방사선 민감성 유기 물질의 박막으로부터 원하는 이미지의 리소그래피 전사를 수반할 수 있다. 레지스트의 패터닝은 일반적으로 레지스트를, 예컨대 마스크를 통해, 선택된 에너지원에 노광시켜 잠상(latent image)을 기록하는 단계 및 이어서 상기 레지스트의 선택된 영역을 현상 및 제거하는 단계를 포함하여 몇몇 단계들을 포함한다. 포지티브 톤 레지스트(positive-tone resist)의 경우, 노광된 영역은 이러한 영역이 선택적으로 제거될 수 있도록 변형되는 반면, 네가티브 톤 레지스트(negative-tone resist)의 경우는, 비노광 영역이 더 용이하게 제거될 수 있다.

[0007] 일반적으로, 패턴을 방사선, 반응성 기체 또는 액체 용액으로 현상하여 레지스트의 선택적으로 민감한 부분을 제거할 수 있는 한편, 레지스트의 다른 부분은 보호성 에칭방지층(protective etch-resistant layer)으로서 작용한다. 액체 현상제는 잠상의 현상에 특히 효과적일 수 있다. 기판은 보호성 레지스트층의 나머지 영역에 있는 원도우 또는 갭을 통해 선택적으로 에칭될 수 있다. 그렇지 않으면, 보호성 레지스트층의 나머지 영역에 있는 현상된 원도우 또는 갭을 통해 하부(underlying) 기판의 노광 영역에 물질을 증착시킬 수 있다. 궁극적으로, 보호성 레지스트층은 제거한다. 상기 공정을 반복하여 패턴화된 물질의 추가 층들을 형성할 수 있다. 상기 물질을 화학적 증기 증착, 물리적 증기 증착 또는 다른 원하는 방법을 이용하여 증착시킬 수 있다. 전도성 물질의 증착 또는 도펀트의 주입과 같은 추가 처리(processing) 단계를 이용할 수 있다. 마이크로 및 나노 제조 분야에서, 집적 회로 내 피처(feature) 크기는 높은 집적 밀도를 달성하고 회로 기능을 개선시키기 위하여 매우 작아져 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 제1 측면에서, 본 발명은 유기 용매, 제1 유기 금속 조성물, 및 가수분해성 리간드-금속 결합을 갖는 금속 화합물을 포함하는 코팅 용액에 관한 것이다. 몇몇 양태에서, 상기 제1 유기 금속 조성물은 식 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 또는 식 R_nSnX_{4-n}(여기서, $0 < z \leq 2$이고, $0 < (z+x) \leq 4$이고, n은 1 또는 2이고, R은 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹이고, X는 가수분해성 M-X 결합을 갖는 리간드이다)으로 표시될 수 있거나, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 가수분해성 금속 화합물은 식 MX'_n(여기서, M은 원소주기율표의 2족 내지 16족에서 선택되는 금속이고, X'는 가수분해성 M-X' 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합이고, n은 상기 금속의 원자가와 상기 리간드의 전하에 의해 결정된다)으로 표시될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 추가의 측면에서, 본 발명은 유기 용매, 총 금속 함량의 약 10mole% 이상의 제1 유기 금속 조성물 및 총 금속 함량의 약 10mole% 이상의 제2 유기 금속 조성물을 포함하는 코팅 용액에 관한 것이다. 몇몇 양태에서, 상기 제1 유기 금속 조성물은 식 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 또는 식 R_nSnX_{4-n}(여기서, $0 < z \leq 2$이고, $0 < (z+x) \leq 4$이고, n은 1 또는 2이고, R은 하이드로카빌 그룹이고, Sn-X는 가수분해성 화학 결합이다)으로 표시될 수 있거나, 또는

Entegris, EX1004, p. 146

이들의 혼합물일 수 있다. 상기 제2 유기 금속 조성물은 식 $R'_ySnX'_{4-y}$(여기서, y는 1 또는 2이고, R'는 R과는 다른 하이드로카빌 그룹이고, X'는 가수분해성 Sn-X' 결합을 갖는 리간드로서 X와 동일하거나 상이하다)로 표시될 수 있다.

[0010] 다른 측면에서, 본 발명은 방사선 패턴화가능한 코팅의 형성 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 기판 상의 전구체 코팅을 수증기에 노출시키는 것을 포함하고, 여기서 상기 전구체 코팅은 제1 유기 금속 조성물 및 제2 가수분해성 조성물을 포함한다. 상기 제1 유기 금속 조성물은 식 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 또는 식 R'_nSnX_{4-n}(여기서, $0 < z \leq 2$이고, $0 < (z+x) \leq 4$이고, n은 1 또는 2이고, R 및 R'는 독립적으로 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹이다)으로 표시될 수 있다. 상기 제2 가수분해성 조성물은 식 $R''_ySnX'_{4-y}$(여기서, y는 1 또는 2이고, R"는 R'와는 다르고, X'는 가수분해성 Sn-X' 결합을 갖는 리간드로서 X와 동일하거나 상이하다)로 표시되는 제2 유기 금속 조성물이거나, 무기 조성물 ML_v(여기서, $2 \leq v \leq 6$이고, L은 가수분해성 M-L 결합을 갖는 리간드로서 X 및 X'와 동일하거나 상이하다)이다. 몇몇 양태에서, 상기 노출 결과 상기 전구체 코팅 조성물이 가수분해되어 $(((R \text{ 또는 } R')_aR''_b)SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w$(여기서, $0 < (a + b) \leq 2$이고, $0 < (a + b + w) < 4$이다) 또는 $y\ ((R \text{ 또는 } R')_aR''_b)SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot zMO_{((m/2)-l/2)}(OH)_l$(여기서, $0 < (a + b) \leq 2$이고, $0 < (a + b + w) < 4$이고, m은 M^{m+}의 공식 원자가(formal valence)이고, $0 \leq l \leq m$이고, y/z는 (0.05 내지 0.6)이고, M은 M' 또는 Sn이고, M'는 원소주기율표의 2족 내지 16족의 비-주석 금속이다)을 포함하는 코팅을 형성한다.

[0011] 추가적인 측면에서, 본 발명은 금속 탄소 결합 및 금속 산소 결합을 갖는 유기 리간드를 갖는 금속 양이온과의 옥소-하이드록소 네트워크를 포함하는 방사선 패턴화가능한 코팅의 형성 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 주위 대기로부터 차단된 증착 챔버(deposition chamber)에, 화합물 R_nSnX_{4-n}(여기서, n은 1 또는 2이고, R은 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹이고, X는 가수분해성 또는 산화성 리간드이다)을 포함하는 제1 전구체 증기 및 상기 증착 챔버내 조건하에 상기 제1 전구체 증기를 가수분해하거나 산화시킬 수 있는 산소 함유 화합물을 포함하는 제2 전구체 증기를 투입하여 가수분해된 또는 산화된 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 일반적으로, 기판이 상기 가수분해된 또는 산화된 조성물을 수용하는 표면을 갖는 것으로 구성될 수 있다.

[0012] 다른 측면에서, 본 발명은 표면을 갖는 기판과 그 기판 상의 코팅을 포함하는 코팅된 기판에 관한 것으로, 상기 코팅은 $y\ (R_zSnO_{(2-(z/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot zMO_{((m/2)-l/2)}(OH)_l$(여기서, $0 < z \leq 2$이고, $0 < (z + w) \leq 4$이고, m은 M^{m+}의 공식 원자가이고, $0 \leq l \leq m$이고, y/z는 (0.05 내지 0.6)이고, M은 M' 또는 Sn이고, M'는 원소주기율표의 2족 내지 16족의 비-주석 금속이고, R은 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹이다)로 표시되는 유기 금속 조성물을 포함한다.

[0013] 또한, 본 발명은 기판과, 약 6.125mJ/㎠ 이하의 단위겔당 선량(dose-to-gel, D_g)을 갖는 알킬 금속 옥사이드 하이드록사이드를 포함하는 방사선 민감성 코팅에 관한 것이다.

[0014] 또한, 본 발명은 표면을 따라 무기 반도체층과 방사선 민감성 코팅 물질을 포함하는 기판에 관한 것이다. 몇몇 양태에서, 상기 방사선 코팅 물질은 13.5nm 파장의 EUV광으로 32nm 피치(pitch)의 16nm 라인(line) 패턴으로 패턴화되어 약 8mJ/㎠ 내지 약 25mJ/㎠의 선량(dose)으로 약 4nm 이하의 선폭 거칠기(LWR)를 갖는 16nm의 임계치수(critical dimension)를 달성할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본원에 기재된 개선된 전구체는 합리적인 코팅 용액 및 현장 가수분해에 기초한 패턴화가능한 코팅의 조성물에 대한 더 많은 가능성을 제공한다. 현장 가수분해는 용액 기반 처리에 대한 적절한 대체물로서 기상 증착 방법의 범위에 대한 능력을 제공한다. 방사선 민감성 리간드를 갖는 패턴화가능한 코팅의 조성물을 조절하는 능력을 통해, 보다 낮은 방사선 선량 및 양호한 패턴 품질을 갖는 개선된 패터닝을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 잠상이 형성된 방사선 패턴화된 구조물의 개략적인 투시도이다.

도 2는 도 1의 구조물의 측면 평면도이다.

도 3은 조사되지 않은(un-irradiated) 코팅 물질을 제거하여 패턴화된 구조물을 형성하기 위한 잠상의 현상 후

Entegris, EX1004, p. 147

의 도 1의 구조물의 개략적인 투시도이다.

도 4는 도 3의 패턴화된 구조물의 측면도이다.

도 5는 조사된 코팅 물질을 제거하여 패턴화된 구조물을 형성하기 위한 잠상의 현상 후의 도 1의 구조물의 개략적인 투시도이다.

도 6은 도 5의 패턴화된 구조물의 측면도이다.

도 7은 56mJ/㎠의 EUV 선량(EUV dose)으로 형성된 16.7nm의 라인 간격을 갖는 기판 상에 형성된 규칙적인 패턴의 주사 전자 현미경사진(SEM)이다.

도 8은 현장 가수분해에 의해 본원에 기재된 바와 같이 방사선 레지스트로 코팅된 기판에 대한 계단형 선량으로 노출된 직경이 500㎛인 50개의 원형 패드에 대해 형성된 EUV 선량의 함수로서의 노출 및 현상 후의 필름 두께의 플롯이다.

도 9는 코팅 시 현장 가수분해로 형성된 필름과 용액 기반 가수분해로 형성된 필름을 비교한 2개의 푸리에 변환 적외선(Fourier Transform Infrared, FTIR) 스펙트럼의 플롯이다.

도 10은 현장 가수분해 전에 방사선 민감성 코팅에서 3가지 상이한 양의 $Sn(NMe_2)_4$로 형성된 코팅들에 대한 선량의 함수를 포함하는 EUV 콘트라스트 커브의 플롯 세트이다

도 11은 표시된 조성물 및 조사 선량으로 형성된 5개의 패턴화된 코팅에 대한 SEM 세트이다

도 12는 16nm의 임계치수를 달성하기 위한, 13.5nm 파장의 EUV광에 의한 32nm 피치의 16nm 라인 패턴으로의 패턴화에 기초한 6개의 레지스트 조성물에 대해 크기에 대한 선량의 함수로서의 선폭 거칠기(LWR)와 상기 크기에 대한 선량의 플롯이다.

도 13은 방사선 민감성 그룹으로서 다양한 양의 메틸 리간드로 형성된 5개의 코팅에 대한 선량의 함수를 포함하는 EUV 콘트라스트 커브의 플롯 세트이다.

도 14는 3가지 상이한 양의 메틸 리간드를 갖는 코팅에 대한 조사 선량의 함수로서 공간 임계 치수의 플롯 세트이다.

도 15는 상이한 EUV 방사선 선량으로 형성된 패턴에 대한 3개의 SEM이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 방사선 민감성 알킬-Sn 결합의 선택된 비율 및/또는 방사선 민감성 리간드를 함유하지 않는 주석 전구체의 선택된 양을 갖는 유기주석 패터닝 조성물을 이용하여 보다 낮은 방사선 선량으로 개선된 패터닝 성능을 얻을 수 있고, 상기 전구체 조성물의 현장 가용매분해(solvolysis), 예를 들어, 가수분해를 이용하여 방사선 패턴화가능한 코팅의 개선된 처리를 달성할 수 있다. 상기 방사선 패턴화가능한 코팅은 일반적으로 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 조성물(여기서, $0 < z \leq 2$이고, $0 < (z+x) < 4$이고, R은 방사선 민감성 알킬이다)을 포함하고, 이것은 몇몇 양태에서 전체 조성물에 대한 z 값을 변경하기 위해 선택된 양의 SnX_4 전구체 화합물에 의해 형성될 때 개선된 저선량 방사선 패터닝을 나타낼 수 있다. 현장 가수분해의 사용은 용액 기반 처리를 통한 전구체 조성물의 효과적인 사용을 가능케 하고, 이것은 알킬 주석 옥소-하이드록소 조성물의 직접적인 용해 및 증착을 통해서는 달성하기가 어렵거나 불가능할 수 있다. 본원에 기재된 바와 같이, 처리는 패턴화가능한 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 조성물을 형성하기 위한 현장 가수분해를 통해 개선된다. 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 전구체를 형성하기 위해 용액 기반 처리에 대한 대안으로서 특정 전구체 코팅의 증착을 위한 증기 증착이 유용할 수 있다. 패터닝 조성물은 감소된 선량의 EUV 패터닝에 특히 유용하고, 작은 피처에 대해 낮은 선폭 거칠기를 얻을 수 있다.

[0018] 화학식 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$(여기서, $0 < (z+x) < 4$이고 $z > 0$이다)의 유기주석 옥사이드 하이드록사이드는, 얇은 코팅으로 증착되고 UV광, EUV광 또는 전자 빔 조사에 노출되고 적합한 용매에서 현상되는 경우, 흔히 포토레지스트로 알려져 있는 패터닝 물질로서 우수한 성능을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 이전 연구는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드가 우수한 방사선 흡수 및 현상 속도 콘트라스트를 제공하는 레지스트 층을 형성할 수 있는 안정한 전구체 용액의 형성을 위한 기초를 제공할 수 있다는 것을 보여주었다. 유기주석 조성물은 네가티브 레지스트 또는 포지티브 레지스트로서 효과적으로 사용된다. EUV 및 전자 빔 레지스트에 대한 이들 화합물의 효능은 본원에 참조로 도입된 미국 특허 제9,310,684 B2호(Meyer et al., 발명의 명칭: "유기 금속 용액 기반 고해

Entegris, EX1004, p. 148

상도 패터닝 조성물")에 기재되어 있다. 현재의 합성 방법들에 기초하여, 이들 화합물을 (z+x) = 4의 값으로 확장하여 0 < (z+x) ≤ 4가 되도록 하는 것이 적합해 보인다. 분지형 알킬 리간드 및 알킬 주석 옥사이드 하이드록사이드 조성물의 블랜드(blend)로 밝혀진 개선된 패터닝 성능의 본원에 참조로 도입된 미국 특허출원 제 2016/0116839 A1호(Meyer et al., 발명의 명칭: "유기 금속 용액 기반 고해상도 패터닝 조성물 및 상응하는 방법")(이하, '839 출원)에 기재되어 있다.

[0019] 상기 문헌들은 하나 이상의 $R_nSnX_{(4-n)}$ 조성물(여기서, n은 1 또는 2이다)의 예비가수분해에 의해 제조된 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 조성물을 함유하는 전구체 용액의 코팅, 유기주석 가수분해물(들)의 분리 및 정제, 및 적합한 용매 또는 이의 혼합물에서의 상기 옥사이드 하이드록사이드(들)의 용해에 의한 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트 필름 증착을 기재한다. 그러나, 상기 예비가수분해된 유기주석 옥사이드 하이드록사이드의 용해 및 코팅은 하나 이상의 가수분해물의 불량한 용해도를 회피함으로써 접근가능한 리간드 아이덴티티(identity) 및 화학량론 뿐만 아니라 바람직하지 않은 오염물을 도입할 가능성을 갖는 몇몇 양태에 대한 복합 가수분해 방법에 실질적인 제한을 가질 수 있다. 또한, 가용성 레지스트 전구체 용액이 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 전구체 조성물로 제조된다고 해도, 바람직하지 않은 용매가 필요할 수 있고, 또는 필름 형태(morphology)가 손상될 수 있다.

[0020] 적합한 용매 또는 이의 혼합물에 용해된 하나 이상의 적합한 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물(여기서, X는 가수분해성 Sn-X 결합을 갖는 리간드이다)로 이루어진 레지스트 전구체 용액의 제조에 의해 이들 제약 중 많은 것이 극복될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 전구체 $R_nSnX_{(4-n)}$이 수증기와 충분히 반응성이면, 물의 존재하에 현장 -M-X 가수분해 및 축합을 수행하여 하기 일반적인 반응으로 예시되는 바와 같이 상응하는 옥사이드 하이드록사이드를 제조할 수 있다:

[0021] $R_nSnX_x + xH_2O \rightarrow R_nSn(OH)_x + xHX$

[0022] $R_nSn(OH)_x \rightarrow R_nSnO_{(2-(n/2)-(x/2))}OH_x + (x/2)H_2O$ (여기서, $0 < (x + z) \leq 4$이다). 따라서, $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물을 포함하는 코팅 용액의 사용에 의해, 보다 넓은 범위의 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 조성물이 포토레지스트 코팅으로서 실용적인 방식으로 형성될 수 있다. 이러한 방법에서, R-Sn 잔기는 가수분해 및 축합 공정을 통해 적어도 부분적으로 보존되고, 생성된 필름은 M-C 및 M-O 결합을 모두 갖는다.

[0023] 현장 가수분해 공정의 한 양태에서, 전구체 $R_nSnX_{(4-n)}$을 용매에 용해시키고, 기판 상에, 선택적으로 수증기(예컨대, 습한 공기)의 존재하에, 직접 코팅시켜 코팅을 생성한 다음, 수증기의 존재하에 추가로 또는 대안적으로 더 베이킹시켜 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 코팅을 형성한다. 따라서, 현장 가수분해를 수행하기 위해 코팅 증착 동안 및/또는 예비패터닝 베이킹 단계 동안 가수분해용 수증기가 존재할 수 있다. 추가로, 적합한 용매 중의 다수의 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물(여기서, n은 0, 1 또는 2이고, 이에 따라 예컨대 SnX_4, $RSnX'_3$, $R'SnX"_3$ 및 $R"_2SnX_2$가 되고, R, R' 및 R"는 동일하거나 상이하고, X, X' 및 X"는 동일하거나 상이하다)의 혼합에 의해, $0 < z \leq 2$ 및 $0 < (x + z) \leq 4$의 선택된 화학량론의 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 필름이 쉽게 증착될 수 있다. 유사하게, 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$(여기서, $0 < (x + z) < 4$이고 $z > 0$이다)와 하나 이상의 상이한 유기주석 옥사이드 $R'_bSnO_{(2-(b/2)-(a/2))}(OH)_a$(여기서, $0 < (a + b) < 4$이고 $b > 0$이며, $R' \neq R$이다)와의 혼합물을 포함하는 혼합된 리간드 가수분해물을 이 방법으로 유사하게 제조할 수 있다. 가수분해성 $R_nSnX_{(4-n)}$ 및 $R'_nSnX_{(4-b)}$ 화합물을 공통 용매 또는 이의 혼합물에 용해시키고, 현장 가수분해를 위해 기판 상에 스핀 코팅할 수 있다. 두 경우 모두, 적합한 분자 유기주석 전구체 화합물의 높은 용해도 및 신속한 가수분해는 표적 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 가수분해물의 잠재적인 용해도 제한을 유리하게 회피하고 현장외(ex situ) 가수분해된 및 부분적으로 축합된 레지스트 전구체들을 단리시키기 위해 복잡하고 민감한 합성 절차들에 대한 필요성을 제거한다. 이러한 방식으로, 레지스트 전구체 제조는 상당히 간소화될 수 있고 개선된 성능의 바람직한 조성물이 가능하게 된다.

[0024] 다른 양태에서, 많은 분자의 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물의 비교적 높은 증기압 및 반응도는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 박막 포토레지스트의 증착을 위한 증기 증착 방법의 사용을 가능하게 한다. 잠재적인 증착 방법은, 예를 들어, 물리적 증기 증착(PVD), 화학적 증기 증착(CVD), 원자층 증착(ALD) 또는 이들의 변형을 포함한다. 예를 들어, 하나 이상의 가스 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물을 반응 챔버에 도입하고, H_2O 또는 그의 관련 분해 생성물과 같은 공-

Entegris, EX1004, p. 149

전구체(co-precursor)와 가스 상으로 또는 기판 표면 중 어느 하나에서 반응시킬 수 있고, 이에 따라 방사선 민감성 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 코팅을 제조할 수 있다. 가수분해성 화합물을 후속 가수분해 반응을 이용하여 표면 상에 증착시키는 경우, 이러한 공정은 현장 가수분해에 의한 PVD로 간주될 수 있지만, 연속적인 증착 공정 중에 가수분해가 발생한다면 CVD 공정으로 간주될 수 있다. 마찬가지로, 가수분해성 전구체가 기판 상에 순차적으로 흡착되거나 화학흡착(chemisorbe)되거나 분해되고, 상응하는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드를 증착하기 위한 다중 증착/반응 사이클을 통해 관류 펄름이 제2 반응성 전구체와 반응하면, 이것은 ALD 공정으로 간주될 수 있다. 증기 증착 방법의 이점은 감소된 레지스트 펄름 결함 밀도, 개선된 두께 및 조성 균일성뿐만 아니라 기판 토포그래피의 등각(conformal, 等角) 및 측벽(side-wall) 코팅을 포함한다.

[0025] 예를 들어, 이미징 선량(imaging dose), 최종 해상도 및 선폭 거칠기(LWR)를 포함하는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트 성능은 상기 포토레지스트 코팅의 조성에 따라 좌우되는 것으로 밝혀졌다. 조성물 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$(여기서, $0 < (x + z) \leq 4$이고 $z > 0$이다)의 포토레지스트 펄름에 대하여, 방사선 민감성 리간드 R의 아이덴티티 뿐만 아니라 z로 표시되는 R:Sn 화학량론은 중요한 변수이다. 일반적으로, 상기 포토레지스트 펄름은 충분한 방사선 민감성 리간드 R을 포함할 수 있어서 박막은 금속 양이온(z)에 대한 방사선 민감성 리간드의 몰 농도비가 약 0.1 내지 약 2이다. 이 범위의 리간드 비율을 갖는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 레지스트 펄름은 적합한 화학량론 내에서 z가 1 또는 2인 다수의 $R_nSnX_{(4-n)}$ 전구체의 예비가수분해, 및 생성된 가수분해물의 코팅 용매에서의 용해에 의해 제조될 수 있는데, 이들은 용해도 및 안정성 제약 대상이다. 특정한 화학량론, 특히 $0.1 < z < 1$인 포토레지스트 조성물은 유리한 포토레지스트 특성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 그러나, $z < 1$인 포토레지스트 조성물의 경우, 무기 $SnO_{(2-(x/2))}(OH)_x$ 가수분해물($z = 0$)의 용해도가 유기 용매에서 일반적으로 극히 낮기 때문에 특정 유기주석 $RSnX_3$ 또는 R_2SnX_2 잔기와의 공동 가수분해 및 클러스터 축합에 바람직한 매우 제한된 조건이 아닌 상기한 처리 제약이 부담스러울 수 있다. 또한, 이러한 조건이 확인되고 가수분해물이 단리되고 용해되는 경우라도 전구체 용액 안정성, 화학량론, 리간드 아이덴티티 및 용매는 EUV 포토레지스트로서의 작동에 대한 바람직한 값에 대하여 불리하게 제한될 수 있다.

[0026] 이들 처리 및 조성물 제약은 하나 이상의 예비가수분해된 유기주석 옥사이드 하이드록사이드를 함유하거나, 또는 물의 존재하 또는 산소 및 수소의 다른 적합한 공급원의 존재하에서 코팅하고 베이킹시킬 때 HX 부산물 휘발과 함께 실질적으로 완전한 가수분해 및 후속 축합을 겪도록 선택된 하나 이상의 $RSnX_3$ 및/또는 R_2SnX_2 화합물을 함유하는 전구체 코팅 용액에 협계 가수분해되는 SnX_4 화합물을 직접 첨가함으로써 극복될 수 있다. 이러한 방식으로, 전구체 코팅 용액 및 포토레지스트 펄름 둘 다에서 다수의 방사선 민감성 리간드의 아이덴티티 및 상대적 화학량론 둘 다를 이한 용액 안정성 및 용해도 제약과 단순화된 전구체 합성으로써 광범위한 총 리간드 대 금속 양이온 비율에 걸쳐 독립적으로 조절할 수 있다. 따라서, 적절하게 선택된 SnX_4 조성물은 전구체 혼합물 또는 공정에 도입되어 바교가능한 조성물을 이용한 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 증기 증착을 가능하게 할 수 있다.

[0027] M-C 및 M-O 결합 모두를 갖는 유기 금속 화합물에 내재하는 안정성 및 용해도 제약을 완화시킴으로써, 대안적인 금속 종들을 또한 MX'_n(여기서, M은 2족 내지 16족 금속에서 선택된 금속 양이온이고, n은 상기 금속 양이온의 원자가 및 리간드의 전하에 의해 결정되지만, 일반적으로 3 내지 6이다) 형태의 전구체 코팅 용액 또는 반응성 가스 혼합물에 첨가할 수 있다. $M \neq Sn$인 경우, X' 리간드는 동일한 제제(formulation)에 사용되는 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물의 X와 동일하거나 상이할 수 있다. 두 경우 모두, 이들 리간드 및 MX'_n은 유사한 기준, 즉 H_2O의 존재하에서 빠르고 실질적으로 완전한 가수분해 및 상기 옥사이드 하이드록사이드 펄름으로부터의 X(X') 리간드 가수분해 생성물의 확산 및 휘발에 적용된다. 이러한 방식으로 상기 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 코팅으로 도입되는 대안적인 금속 양이온은 방사선 흡수, 펄름 밀도, 금속-리간드 열분해, 바람직한 현상제의 현상 속도 또는 다른 원하는 포토레지스트 특성을 조정하는 데 유리할 수 있다.

[0028] 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 레지스트 펄름에 존재하는 다수의 R-Sn 잔기의 아이덴티티 및 상대적 화학량론은 '839 출원에 기재된 바와 같이 개선된 패터닝 성능을 제공하는 것으로 이미 밝혀졌다. 상기 출원에 기재된 분지화된 알킬 리간드 및 관련된 배합 조성물은 용매에 용해된 예비가수분해된 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 화합물을 사용하여 적어도 부분적으로 접근가능하고, 상업적 사용에 적합한 실제적인 처리와 관련하여 리간드 아이덴티티 및 화학량론에 대한 상당한 제약이 발견되었다. 이들 제약 중 다수는 가수분해물 용해도와 관련된다. n-부틸 주석 옥사이드 하이드록사이드와 같은 몇몇 모노-유기주석 가수분해물은 광 범위한 유기 용매에서

Entegris, EX1004, p. 150

우수한 용해도를 갖지만, 모노-tert-부틸 주석 잔기의 가수분해물, 예컨대 $^{t}BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$(여기서, $0 < x < 3$이다)는 종종 유용한 용매에 불충분하게 용해되고/되거나 원하는 용액 농도가 재생 및/또는 제어되기 어렵다. '839 출원에 나타난 바와 같이, $^{t}BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$와 메탄올의 용액 및 이로부터 유도된 용매 혼합물을 재조합할 수 있지만, 메탄올의 휘발성, 발화점 및 독성은 메탄올을 반도체 제조에 사용하기에 바람직하지 않은 용매로 만든다. 또한, 낮은 최대 농도는 접근가능한 필름 두께의 범위, 혼합된 전구체 제제 및 코팅의 가능한 조성물을 제한한다. 이러한 제약은 고성능 $^{t}BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$ 포토레지스트 필름이 수증기 존재하에 4-메틸-2-펜탄올 중의 $^{t}BuSn(NEt_2)_3$ 용액의 스핀 코팅을 통해 입증되는 하기 예에서 제거된다.

[0029] 유사하게, 모노메틸 주석 잔기의 가수분해물, 예컨대 $MeSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$의 낮은 용해도는 필름 두께, 및 제제 및 코팅의 조성물 범위를 제한한다. 그러나, 쉽게 가수분해되고 매우 가용성인 $MeSnX_3$ 화합물을 포함하는 레지스트 전구체 용액을 제조함으로써, 생성된 메틸-주석 옥사이드 하이드록사이드를 $^{t}BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$와의 배합 제제에 포함하는 레지스트 필름이 증착되고 유리한 리소그래피 성능을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 의미있게도, 본원에 개시된 방법 및 전구체 용액을 사용하여, 레지스트 전구체 용액 용매 제한은 실질적으로 이완되고 레지스트 필름 화학량론은 유용한 리소그래피 특성을 달성하기 위해 더욱 용이하게 조절될 수 있다. 바람직한 포토레지스트 전구체 용액 및 후속 필름 조성물은 상이한 유기 리간드(R, R', R" 등)와 유기주석 잔기의 혼합물을 서로에 대해 넓은 범위의 몰 비로 포함하고 상기 금속 양이온은 다수의 가수분해성 유기주석 화합물 $R_nSnX_{(4-n)}$ + $R'_zSnX'_{(4-z)}$ + $R"_aSnX"_{(4-a)}$ + ... (여기서, $0 \leq (n, z, a) \leq 2$이고 n, z, a 등의 적어도 하나는 > 0이다)을 혼합하여 접근할 수 있다.

[0030] 대안적으로, 선택된 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물(여기서, n은 0, 1 또는 2이다)을 적절한 용매에 용해된 하나 이상의 개별적으로 합성된 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 가수분해물을 함유하는 전구체 코팅 용액에 첨가할 수 있다. 따라서, 첨가된 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물은 수증기 또는 하이드록사이드 잔기에 노출 시 가수분해될 수 있고, 코팅 및 베이킹 단계 동안 초기 유기주석 옥사이드 하이드록사이드가 축합되어 전구체 코팅 용액 중의 원래 전구체 화합물의 화학량론에 의해 결정되는 알킬 리간드 대 금속 비율을 갖는 코팅을 형성한다.

[0031] 전술한 화합물들에서 가수분해성 Sn-X 결합의 리간드(X)의 선택이 용매화(solvation) 효능, 코팅 및 성공적인 현장 가수분해를 위해 중요하다. 적절한 리간드는 루이스산의 부재하에 Sn과 안정한 결합을 형성해야 하고 산성 양성자와 빠르게 반응하여 축합 옥사이드 하이드록사이드 필름으로부터 쉽게 탈착 또는 휘발되는 종을 생성하는 일반적으로 강한 친핵체(nucleophile)여야 하는데, 이로써 보이드(void), 도메인 분리(domain segregation) 또는 기타 불균등성(inhomogeneity)이 저하된다. $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물의 경우, X는 단일 고유 리간드일 수 있지만, 특정 양태에서는 다수의 상이한 리간드의 조합, 예컨대 $R_nSnX^1_aX^2_bX^3_cX^4_d$(여기서, $a + b + c + d - n = 4$이고, $0 \leq n \leq 2$이다)를 지칭할 수 있다. 이러한 유형의 화합물의 예는 $^{t}BuSn(NEt_2)_2(O^{t}Bu)$, $^{t}BuSn(NEt_2)(NH_2)(O^{t}Bu)$, $^{t}BuSn(NEt_2)(O^{t}Bu)_2$, $MeSn(NEt_2)(O^{t}Bu)_2$, $MeSn(NEt_2)_2(O^{t}Bu)$, $(^{t}Bu)_2Sn(NEt_2)(O^{t}Bu)$, $Me_2Sn(NEt_2)(O^{t}Bu)$, $(Me)(^{t}Bu)Sn(NEt_2)_2$, $(Me)(^{t}Bu)Sn(NEt_2)(O^{t}Bu)$, $(^{i}Pr)(^{t}Bu)Sn(NMe_2)(O^{t}Bu)$ 및 이들의 혼합물이다.

[0032] 입체(운동) 및 정전기적(열역학적) 효과 면에서 가수분해 또는 가용매분해에 대해 주어진 Sn-X 잔기의 반응성은 금속 주위의 총 리간드 환경에 의해 변형될 것이기 때문에, -X 리간드(들)의 선택은 하이드로카빌 리간드 R의 아이덴티티, 다른 가수분해성 리간드 및 화학량론 비율인 R:Sn에 의해 부분적으로 결정될 수 있다.

[0033] 하나 이상의 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물(여기서, -X는 단쇄 지방족 디알킬아미드 $-NR'_2$ 또는 알콕사이드 -OR' 리간드이고, R'는 10개 미만의 탄소원자를 함유한다)을 포함하는 제제가 여러한 용도에 특히 적합한 것으로 밝혀졌다. 코팅 및 베이킹 공정 동안 대기 습기에 노출될 때, 이들 물질은 신속하게 가수분해되고, 전술한 바와 같이 다른 유기주석 전구체 성분과 축합되어 휘발성 디알킬아민 및 알콜을 방출시키고,우수한 포토레지스트 성능을 갖는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드를 형성한다. 이러한 유형의 다른 유용한 리간드는 아미도, 알킬아미도, 디알킬아미도, 알콕소, 아릴옥소, 아지도, 이미도 및 당업계의 기술자에게 알려진 다른 것들을 포함한다.

Entegris, EX1004, p. 151

[0034] 몇몇 양태에서, 알콜과 같은 극성 용매에서의 유기주석 디알킬아미드의 용해와 같이, 상기 주석 전구체 화합물은 상기 용매와 반응할 수 있다. 상기 용매가 알콜인 경우의 가알콜분해와 같은 가용매분해 또는 유사한 반응을 통해 전체 또는 부분적 리간드 치환(metathesis)이 아래 반응식으로 예시된 바와 같이 일어날 수 있다.

[0035] $R_nSn(NR'_2)_{(4-n)} + (4-n)R"OH \rightarrow R_nSn(OR")_{(4-n)} + (4-n)HNR'_2$ (2)

[0036] 위의 반응식 (2)에서의 이러한 가용매분해 및 치환 반응은 예상되고 허용가능할 뿐만 아니라, 잠재적으로 더욱 유리하게는 물 반응성, 가수분해 부산물 휘발성, 확산성에 대한 필수 특성을 갖고 적절히 습한 환경에서의 코팅 및 베이킹 시 적절한 옥사이드 하이드록사이드 필름을 생성하는 본원에서 논의된 다른 속성을 갖는 제품 주석종(예컨대 주석(IV) 알콕사이드 $R_nSn(OR")_{(4-n)}$)을 제공한다.

[0037] 전구체 조성물

[0038] 레지스트 코팅을 형성하기 위한 전구체 조성물은 일반적으로 적절한 방사선 민감성 하이드로카빌 안정화 리간드 및 처리를 위해 선택된 Sn에 대한 가수분해성 결합을 갖는 추가의 리간드를 갖는 주석 양이온을 포함한다. 패턴화가능한 코팅으로 처리하기 위해, 전구체 조성물은 일반적으로 용매, 일반적으로 용액 코팅 또는 기상 증착 공정을 통해 코팅층으로 형성될 수 있는 유기 용매를 포함하는 용액으로 형성된다. 최종 레지스트 코팅은 금속 산화물 화학에 기초하고, 알킬 리간드와의 주석 양이온의 전구체 용액은 양호한 레지스트 특성을 갖는 안정한 용액을 제공한다. 전구체 용액의 리간드는 일반적으로 용액 형성 및 관련 처리 기능을 용이하게 하도록 선택된다. 전술한 바와 같이, Sn과의 가수분해성 결합을 갖는 리간드를 갖는 전구체 조성물은 전구체 용액에 도입하여 후속 가수분해가 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 물질을 이용한 패턴화가능한 코팅을 제공할 수 있다는 기대로 안정한 용액으로 형성될 수 있는 조성물의 범위를 개선시킨다. 일반적으로 하나 이상의 분지형 알킬 리간드를 갖는 알킬 리간드의 블랜드를 함유하는 조성물이 원하는 패터닝 특성을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

[0039] 상기 알킬 리간드는 방사선 민감도를 제공하고, 금속에 대한 리간드와 화학량론의 특별한 선택은 방사선 민감도에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 금속 양이온 뿐만 아니라 관련된 리간드의 선택을 기초로 하여 선택된 방사선 에너지에 대한 원하는 수준의 방사선 흡수를 달성하기 위해 전구체 용액을 설계할 수 있다. 본원에 기재된 개선된 처리에 적합한 전구체 조성물 범위의 중요한 상세사항을 위에 논의하였지만, 현장 가수분해를 위한 아릴주석 아미도/알콕시 전구체 조성물의 사용에 대한 보다 상세한 내용을 개시한다. 위에서 언급한 바와 같이, 양호한 가공성을 갖는 바람직한 용매에서 방사선 민감성 코팅으로 개선된 용해도를 제공할 수 있는 다양한 화합물을 개시한다. 방사선 패턴화가능한 코팅을 형성하기 위해, 일부 증기 가수분해/산화 반응물과 함께 적어도 일부 현장 가수분해를 포함하는 새로운 부류의 전구체를 통해 광범위한 전구체 조작(engineering)이 가능하다.

[0040] 일반적으로, 전구체 용액은 다음을 포함할 수 있다:

[0041] $a1\ R^1_{z1}SnO_{(3/2-z1/2-x1/2)}(OH)_{x1} + a2\ R^2_{z2}SnO_{(3/2-z2/2-x2/2)}(OH)_{x2} + \ldots + b1\ R^{1'}_{y1}SnX^1_{4-y1} + b2\ R^{2'}_{y2}SnX^2_{4-y2} + \ldots + c1SnX^{1'}_4 + c2SnX^{2'}_4 + \ldots + d1M^1X^{1"}_{n1},\ d2M^2X^{2"}_{n2} + \ldots$ (1)

[0042] 여기서, a1+a2+...+b1+b2+...c1+c2+...d1+d2+...은 1이고, 즉 이들 변수는 상기 용액 중 전구체 조성물의 금속의 몰 분율이고; $(0 \leq (a1, a2,\ldots) \leq 0.99)$, $(0 \leq (b1, b2,\ldots) \leq 1)$, $(0 \leq (c1, c2,\ldots) \leq 0.6)$, $(0 \leq (d1, d2,\ldots) \leq 0.5)$이며, $0.01 < (b1+b2+..,+c1+c2+...)$이고; R($R^1$, R^2,...) 및 R'($R^{1'}$, $R^{2'}$,...)는 독립적으로 하이드로카빌 그룹 또는 이의 조합이고; X(X^1, X^2,...), X'($X^{1'}$, $X^{2'}$,...) 및 X"($X^{1"}$, $X^{2"}$,...)는 독립적으로 관련 금속에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합이고; M^1, M^2,...는 비-주석 금속 양이온이고; $(0 < (x1, x2,\ldots) < 3)$, $(0 < (z1, z2,\ldots) \leq 2)$, $(1 < (y1, y2,\ldots) \leq 3)$이고; n1, n2,...는 M^1, M^2,... 이온의 원자가 및 $X^{1"}$, $X^{2"}$,...의 전하에 의해 결정된다. 일반적으로, M은 2족 내지 16족 금속이고, 다수의 금속에서 n은 2 내지 6이다. M으로 바람직한 금속은 Hf, Zr, W, Ta, Co, Ni, In, Sb, Bi, Te 등이다. 대표적인 적합한 $ML"_n$ 화합물은, 예를 들어, $Zr(O^tBu)_4$, $Hf(NMe)_4$, $In(O^iPr)_3$ 및 $Sb(OEt)_3$을 포함하며, 이들은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich), 알파 에서(Alfa Aesar), 젤레스트(Gelest), 스트렘 케미컬(Strem Chemical) 및 기타 공급회사에서 시판중이다. 몇몇 양태에서, 모든 "a" 매개변수값은 0이어서 모든 리간드가 현장 가수분해된다. 추가의 양태에서, $0 \leq (a1, a2,\ldots) \leq 0.90$ 또는 $0.2 \leq (a1, a2,\ldots) \leq 0.85$ 또는 $0.25 \leq (a1, a2,\ldots) \leq 0.75$이다. 몇몇 양태에서, $0.25 \leq (b1, b2,\ldots) \leq 1$ 또는 $0.3 \leq (b1, b2,\ldots) \leq 0.95$ 또는 $0.35 \leq (b1,$

Entegris, EX1004, p. 152

b2,...) ≤ 0.9이다. 추가 양태에서, 0 ≤ (c1, c2,...) ≤ 0.4 또는 0.025 ≤ (c1, c2,...) ≤ 0.4 또는 0.05 ≤ (c1, c2,...) ≤ 0.35 또는 0.1 ≤ (c1, c2,...) ≤ 0.3이고, 0 ≤ (d1, d2,...) ≤ 0.5 또는 0.025 ≤ (d1, d2,...) ≤ 0.4 또는 0.05 ≤ (d1, d2,...) ≤ 0.3이다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내의 매개변수 "a", "b", "c" 및 "d"의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 본원에 사용된 부호 "<" 및 "≤"는 실험 오차 내의 "약" 특정 값인 상응하는 범위 제한의 개념을 내포한다.

[0043] 요약하면, 전구체 조성물은 방사선 민감도를 제공하기 위해 금속에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드를 적어도 하나 갖고 하이드로카빌 리간드를 적어도 하나 갖는 화합물을 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 조성물은 일반적으로 아래 섹션에 기재된 바와 같이 전구체 용액의 형성에 적합한 유기 용매를 이용하여 가공할 수 있도록 조작된다. 상기 전구체는 일반적으로 바람직한 패터닝 특성 뿐만 아니라 양호한 가공성을 제공하도록 조작다.

[0044] 몇몇 양태에서, 전구체 조성물은 상이한 하이드로카빌 리간드를 갖는 2개의 유기주석 화합물의 혼합물, 상이한 하이드로카빌 리간드를 갖는 3개의 유기주석 화합물의 혼합물, 또는 상이한 하이드로카빌 리간드를 갖는 3개가 넘는 유기주석 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한, 전구체 조성물은 금속-탄소 결합을 갖지 않는 화합물과 금속-탄소 결합을 갖는 방사선 민감성 알킬 리간드를 갖는 하나 이상의 화합물과의 혼합물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 2성분 또는 3성분 혼합물의 경우, 해당 혼합물은 별개의 하이드로카빌 리간드를 갖는 각각의 성분을 적어도 약 5mole% 포함하고, 몇몇 양태에서는 상기 성분을 적어도 약 10mole% 포함하며, 추가의 양태에서는 상기 성분을 적어도 약 20mole% 포함한다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 성분들의 mole%의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0045] 몇몇 양태에서, 전구체 조성물은 하이드로카빌 리간드를 갖는 R-Sn 잔기의 혼합물과, 금속에 직접 결합된 알킬 리간드를 갖지 않는 유기 금속 SnX_4 또는 MX_n 화합물을 포함한다. 일반적으로, 이들 혼합물은 각각의 금속 성분을 적어도 약 0.5mole% 포함하고, 몇몇 양태에서는 상기 성분을 적어도 약 5mole% 포함하며, 추가의 양태에서는 상기 성분을 적어도 약 10mole% 포함한다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 혼합물 성분들의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 전구체 조성물의 성분들은 용액으로 배합될 수 있고, 예컨대 코팅 형성 전에 고체 혼합물로서 별도로 형성되지 않는다.

[0046] 하나 또는 다수의 별개의 하이드로카빌 리간드가 존재하는지에 상관없이, R 그룹은 선형, 분지형(즉, 금속 결합된 탄소원자에서의 2차 또는 3차) 또는 사이클릭 하이드로카빌 그룹일 수 있다. 일반적으로 각각의 R 그룹은 개별적으로 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는데, 2차 결합 탄소원자의 경우는 3 내지 31개의 탄소원자를 갖고 3차 결합 탄소원자의 경우는 4 내지 31개의 탄소원자를 가지며, 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 분지형 알킬이 있다. 특히, 분지형 알킬 리간드는 화합물이 $R^1R^2R^3CSnX_3$(여기서, R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알킬 그룹이고, R^3은 수소 또는 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알킬 그룹이다)에 의해 다른 표현으로 표현될 수 있는 경우 바람직하다. 몇몇 양태에서, R^1 및 R^2는 사이클릭 알킬 잔기를 형성할 수 있고 R^3은 사이클릭 잔기의 다른 그룹을 연결할 수 있다. 적합한 분지형 알킬 리간드는, 예를 들어, 이소프로필(R^1 및 R^2는 메틸이고, R^3은 수소임), tert-부틸(R^1, R^2 및 R^3은 메틸임), tert-아밀(R^1 및 R^2는 메틸이고, R^3은 $-CHCH_3$임), sec-부틸(R^1은 메틸이고, R^2는 $-CHCH_3$이고, R^3은 수소임), 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 사이클로부틸 및 사이클로프로필일 수 있다. 적합한 사이클릭 그룹의 예는, 예를 들어, 1-아다만틸(3차 탄소에서 금속에 결합된 $-C(CH_2)_3(CH)_3(CH_2)_3$ 또는 트리사이클로(3.3.1.1^{3,7})데칸) 및 2-아다만틸(2차 탄소에서 금속에 결합된 $-CH(CH_2)(CH_2)_4(CH)_2(CH_2)$ 또는 트리사이클로(3.3.1.1^{3,7}) 데칸)을 포함한다. 다른 양태에서, 하이드로카빌 그룹은 아릴 또는 알케닐 그룹, 예를 들어, 벤질, 알릴, 또는 알키닐 그룹을 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 하이드로카빌 리간드 R은 C 및 H만으로 이루어지고 1 내지 31개의 탄소원자를 함유하는 임의의 그룹을 포함할 수 있다. 예로서 선형 또는 분지형 알킬(^{i}Pr, ^{t}Bu, Me, ^{n}Bu), 사이클로알킬(사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸), 올레핀(알케닐, 아릴, 알릴) 또는 알키닐 그룹, 또는 이의 조합을 들 수 있다. 추가의 양태에서, 적합한 R 그룹은 시아노, 티오, 실릴, 에테르, 케토, 에스테르 또는 할로겐화 그룹, 또는 이의 조합을 포함하는 헤테로원자 작용기로 치환된 하이드로카빌 그룹을 포함할 수 있다.

[0047] 바람직한 리간드 구조를 갖는 몇몇 적합한 금속 조성물을 알파 에서(Alfa Aesar, MA, USA) 및 TCI 아메리카(TCI America, OR, USA)와 같은 상업적 공급처에서 구입할 수 있고, 다른 금속-리간드 조성물은 아래에 기재한 바와

Entegris, EX1004, p. 153

같이 합성할 수 있다. 낮은 금속 오염 전구체 조성물은 적절히 낮은 오염된 출발 물질 및 적절한 정제의 사용에 기초하여 본원에 기재된 방법을 사용하여 합성할 수 있다.

[0048] 분지된 알킬 리간드를 갖는 전구체 화합물을 사용하여 바람직한 패터닝 결과가 얻어졌다. 이러한 리간드 선택의 이점은 혼합된 알킬 리간드의 사용을 통해 달성되었고, 서로 다른 리간드에 의해 부여되는 선량(dose) 및 선폭 거칠기와 같은 개별적인 유리한 패터닝 특성들이 본원의 교시를 통해, 제공된 실시예에 예시된 바와 같은 다수의 알킬 리간드의 혼합을 통해 수득될 수 있다. 현장 가수분해된 전구체들을 이용한 처리는 바람직한 용매들에 기초하여 전구체 용액에서 메틸 리간드를 갖는 주석 화합물의 효과적인 사용을 제공한다. tert-부틸 리간드와 메틸 리간드의 혼합물 뿐만 아니라 t-부틸 리간드를 갖는 가수분해성 화합물과 가수분해성 SnX_4 화합물(X = NMe_2- 또는 X = O^tBu)의 혼합물을 포함하는 전구체를 이용한 효과적인 패터닝은 하기 실시예에 기재되어 있다.

[0049] 상기 방사선 경화 선량은 각각의 개별 전구체 화합물에 대한 방사선 선량에 기초하여 상이한 알킬 리간드와 전구체 화합물의 혼합물에 대해 대략 선형으로 조정될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 분지형 알킬 리간드와 함께 사용될 수 있는 보다 낮은 방사선 선량으로 인해, 일반적으로 상기 혼합물이 적어도 하나의 분지된 유기 리간드를 포함하는 것이 바람직하다. 이에 부응하여, 상이한 유기 리간드를 갖는 전구체 화합물의 혼합물로 선폭 거칠기가 개선될 수 있다는 것을 발견하였다. 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 상기 혼합물 조성물에 대해 관찰되는 개선된 선폭 거칠기 값은 패턴의 콘트라스트를 크게 감소시키지 않으면서 상기 혼합물 조성물에 대한 에칭 촉진으로 인한 것일 수 있다. 이러한 상황에서, 분지형 또는 비분지형 알킬을 갖는 유기주석 화합물의 조합을 함유하는 혼합 조성물로 관측을 연장할 수 있다.

[0050] X, X' 및 X" 리간드는 일반적으로 루이스 염기로서, 이는 M-X, M-X' 및 M-X" 결합의 가수분해 또는 가용매분해를 통해 물 또는 다른 루이스산의 산성 양성자와 적합하게 반응하여 쉽게 휘발되는 생성물을 형성할 수 있다. 대안적으로, 이들 리간드는 산화 또는 환원 반응을 통해 적절한 시약과 반응하여 쉽게 휘발되는 생성물을 형성할 수 있다. 리간드는 일반적으로 그의 공액산의 산 해리 상수(pK_a)로 분류될 수 있는데, 몇몇 양태에 바람직한 리간드는 약 4보다 큰 공액산 pK_a를 갖는다. 따라서, X, X' 및 X"는 일반적으로 금속, 예를 들어, 주석에 결합하는 원자를 포함하고 H_2O 및 -OH를 포함하는 친핵성 치환을 겪을 수 있다. 이후 생성된 M-OH 또는 $M-OH_2$ 리간드는 후속 축합 또는 탈수 단계를 통해 반응하여 옥사이드-하이드록사이드 네트워크를 형성할 수 있다.

[0051] 적합한 리간드는 알킬아미도 또는 디알킬아미도($-NR^1R^2$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 실옥소($-OSiR^1R^2R^3$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 실릴아미도($-N(SiR^1_3)(R^2)$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 디실릴아미도($-N(SiR^1_3)(SiR^2_3)$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 알콕소 및 아릴옥소(-OR, 여기서 R은 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알킬 또는 아릴 그룹이다), 아지도($-N_3$), 알킬니도(alkylnido)($-C{\equiv}CR$, 여기서 R은 1 내지 9개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 아미대이토(amidato)($-NR^1(COR^2)$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 아미디네이토(amidinato)($-NR^1C(NR^2)R^3$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 이미도($-N(COR^1)(COR^2)$, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 또는 이의 불소화 유사체를 포함한다.

[0052] 무기 또는 유기 금속 물질 중의 금속은 방사선 흡수에 크게 영향을 줄 수 있다. 주석은 13.5nm에서 극자외선광의 강한 흡수를 제공한다. 알킬 리간드와의 조합으로, 금속은 또한 193nm 파장에서 자외선광의 강한 흡수를 제공한다. 주석은 또한 전자 빔 방사선의 양호한 흡수를 제공한다. 흡수된 에너지는 금속-유기 상호작용에 의해 조절되는데, 이는 금속-리간드 결합의 파열 및 재료 특성에 대한 원하는 제어를 제공할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 다른 금속 조성물이 흡수 특성 및 전체 레지스트 성능에 더 영향을 주기 위해 도입될 수 있다. 전술한 바와 같이, 다른 비-주석 금속이 일반적으로 MX_n(여기서, X는 금속에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드이다)으로서 도입된다.

[0053] 금속에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드를 갖는 전구체 화합물의 사용은 현장 가수분해가 한정된 가수분해 생성물을 생산하는데 필요한 많은 합성 및 분리 단계를 회피하기 때문에 전구체 용액의 제조를 단순화할 수 있

Entegris, EX1004, p. 154

다. 특히, 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 가수분해물의 용액 상 가수분해와 후속 축합 및 분리는 반응 동안 상당한 용해도 변화를 수반할 수 있어서 이러한 용액 기반 단계를 피하는 것은 잠재적으로 어려운 처리 단계를 회피한다. 본 발명의 전구체 조성물의 성분이 개별적으로 가수분해된 성분을 포함할 정도까지, 이러한 특정 성분은 '839 출원에 기재된 바와 같이, 염기 촉매화된 수용액을 사용하는 것과 같은 용액 기반 가수분해를 이용하여 얻어질 수 있다. 금속에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드를 갖는 성분은 일반적으로 구매할 수 있거나, 적합한 출발 물질, 예를 들어, 주석 할라이드 조성물 또는 테트라키스(디알킬아미도)주석 조성물로부터 합성할 수 있다.

[0054] 전구체 용액 형성 및 코팅 특성

[0055] 전구체 용액의 범위는 이전 섹션에서 설명한 조성물에 기초하여 만들 수 있다. 전구체 조성물은 일반적으로 어느 정도의 가수분해적으로 민감한 금속-리간드 결합을 포함하는 공통성을 갖는다. 충분한 증기압을 갖는 전구체 화합물의 경우, 가수분해는 코팅 시 또는 기상 증착 공정의 일부로서 대안으로 현장에서 수행할 수 있다. 용액 증착을 위한 전구체 용액은 일반적으로 유기 용매에 주석 양이온 및 선택적으로 하나 이상의 비-주석 금속 양이온을 포함한다.

[0056] 용액 내의 리간드 안정화된 금속 양이온의 농도는 스핀 코팅(spin coating), 슬롯 코팅(slot coating), 딥 코팅(dip coating), 스프레이(spray) 또는 에어로졸 코팅(aerosol coating), 또는 프린팅(printing)과 같은 특정 용액 증착 방법에 적합한 용액 특성을 제공하도록 선택될 수 있고, 적어도 부분적인 용매 제거 시 코팅 조성물을 형성하고 궁극적으로 조사 및/또는 열처리, 플라즈마 노출 또는 유사한 처리 시 주석 옥사이드에 의해 지배되는 무기 고체를 형성하도록 설계된다.

[0057] 알킬 안정화 리간드 및 유기 용매에 기초한 전구체 용액으로는, 코팅 및/또는 코팅 후 가수분해 및 축합 동안 주위 수증기를 이용한 가수분해 및 축합 반응을 통해 먼저 코팅 물질로, 이어서 유기 리간드를 갖는 최종 금속 옥사이드 조성물로 상기 용액을 처리하기 위한 절차의 일부로서 상기 옥사이드에 대한 진행을 제어할 수 있다. 본원에 기술된 바와 같이, 알킬 리간드, 특히 분지형 알킬 리간드 및/또는 금속에 대한 특정 화학량론 내의 알킬 리간드의 조합은 유효 방사선 레지스트 조성물에 대한 용액의 처리에 상당한 제어를 제공하는 데 사용될 수 있다. 알코올계 용매로 처리하는 것은 금속에 대한 가수분해성 결합을 갖는 초기 리간드를 알콜로부터의 알콕시 리간드로 부분적으로 또는 완전히 치환하는 것을 수반할 수 있는데, 이러한 치환은 임의의 중요한 방식으로 다운스트림 처리를 변경하지 않을 수 있다.

[0058] 전구체 용액 농도는 주석 이온 몰 농도에 기초하여 편리하게 지정할 수 있고 임의의 다른 금속의 농도는 주석에 대한 상기 금속의 몰 분율 값을 통해 상응하게 지정할 수 있다. 일반적으로, 전구체 용액은 약 0.005M 내지 약 1.4M의 주석 양이온을 포함하고, 또 다른 양태에서는 약 0.02M 내지 약 1.2M의 주석 양이온을 포함하고, 추가 양태에서는 약 0.1M 내지 약 1.0M의 주석 양이온을 포함한다. 전구체 용액 중의 총 비-주석 금속은 일반적으로 총 금속 이온의 약 0.025mole% 내지 약 10mole%의 범위일 수 있고, 또 다른 양태에서는 총 금속 이온의 약 10mole% 내지 약 50mole%일 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 주석 양이온의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0059] 일반적으로, 바람직한 가수분해물 화합물은 유기 용매, 예를 들어, 알콜, 방향족 및 지방족 탄화수소, 에스테르 또는 이의 조합에 용해될 수 있다. 특히, 적합한 용매는, 예를 들어, 방향족 화합물(예를 들어, 크실렌, 톨루엔), 에테르(아니솔, 테트라하이드로퓨란), 에스테르(프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 락테이트), 알콜(예를 들어, 4-메틸-2-프로판올, 1-부탄올, 메탄올, 이소프로필 알콜, 1-프로판올), 케톤(예를 들어, 메틸 에틸 케톤), 이의 혼합물 등을 포함한다. 일반적으로, 유기 용매 선택은 용해도 파라미터,휘발성, 가연성, 독성, 점도 및 다른 가공 재료와의 잠재적인 화학적 상호작용에 의해 영향을 받을 수 있다. 상기 용액의 성분을 용해시키고 배합한 후, 종들의 특성은 부분적 현장 가수분해, 수화 및/또는 축합의 결과로서 변할 수 있다. 용액 조성물이 본원에 언급되는 경우, 상기 언급은 상기 용액에 추가된 성분에 관한 것인데, 이는 복합 재개가 가용매분해 및 리간드 치환(metathesis)을 겪을 수 있거나 잘 특성화되지 않을 수 있는 용액 중의 금속 다핵 종을 생산할 수 있기 때문이다. 특정 용도에 있어서, 유기 용매가 약 10℃ 이하의 인화점, 다른 양태에서는 약 20℃ 이하의 인화점, 또 다른 양태에서는 약 25℃ 이하의 인화점을 갖는 것이 바람직하며, 20℃에서 약 10kPa 이하의 증기압, 몇몇 양태에서는 약 8kPa 이하의 증기압, 또 다른 양태에서는 약 6kPa 이하의 증기압을 갖는 것이 바람직하다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 인화점 및 증기압의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0060] 전구체 용액 내의 종의 농도는 상기 용액의 원하는 물리적 특성을 달성하도록 선택될 수 있다. 특히, 전체적으

Entegris, EX1004, p. 155

로 보다 낮은 농도는 스핀 코팅과 같은 특정 코팅 방법에 대한 상기 용액의 바람직한 특성을 제공할 수 있는데, 이로써 적절한 코팅 파라미터를 이용하여 보다 얇은 코팅을 달성할 수 있다. 더 얇은 코팅을 사용하여 초미세 패터닝을 달성할 뿐만 아니라 재료 비용을 감소시키는 것이 바람직할 수 있다. 일반적으로, 상기 농도는 선택된 코팅 방법에 적합하도록 선택될 수 있다. 코팅 특성은 아래에 추가로 설명한다.

[0061] 일반적으로, 전구체 용액은 형성되는 소재의 채적에 적합한 적절한 혼합장치를 이용하여 잘 혼합할 수 있다. 적합한 여과는 임의의 오염물 또는 적절하게 용해되지 않는 다른 성분을 제거하기 위해 사용할 수 있다. 몇몇 양태에서, 배합물로부터 전구체 용액을 형성하도록 배합될 수 있는 별도의 용액을 형성하는 것이 바람직할 수 있다. 구체적으로, 하나 이상의 상기 화학식(1)로 표시되는 화합물 중 하나 이상을 포함하는 별도의 용액을 형성할 수 있다. 일반적으로, 상기 별도의 용액 또는 상기 배합된 용액은 잘 혼합될 수 있다. 생성된 용액은 안정화된 금속 양이온 용액으로 지칭할 수 있다.

[0062] 전구체 용액의 안정성은 초기 용액에 대한 변화에 대해 평가할 수 있다. 구체적으로, 상 분리가 큰 졸(sol) 입자의 생성으로 발생하는 경우 또는 상기 용액이 원하는 패턴 형성을 수행할 수 있는 능력을 상실하는 경우, 그 용액은 손실 안정성을 갖는다. 본원에 기재된 개선된 안정화 방법에 기초하여, 상기 용액은 추가적인 혼합 없이 적어도 약 1주 동안, 다른 양태에서는 적어도 약 2주 동안, 또 다른 양태에서는 적어도 약 4주 동안 안정할 수 있다. 당업계의 기술자는 안정화 시간들의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 적합한 용액은 일반적으로 그 용액이 적절한 저장 수명으로 상업적으로 보급될 수 있는 충분한 안정화 시간을 갖도록 제형화될 수 있다.

[0063] 본원에 기재된 바와 같이, 금속 오염의 감소를 제공하는 처리 방법이 개발되었다. 따라서, 매우 낮은 수준의 비-주석 금속을 갖는 전구체 용액을 만들 수 있다. 일반적으로, 의도하지 않은 금속 농도는 모두 개별적으로 약 1중량ppm(parts per million) 이하, 다른 양태에서는 약 200중량ppb(parts per billion) 이하, 추가의 양태에서는 약 50ppb 이하, 또 다른 양태에서는 약 10ppb 이하의 값으로 감소될 수 있다. 몇몇 양태에서, 처리에 영향을 미치는 다른 금속 원소들을 추가하는 것이 바람직할 수 있고, 일반적으로 이것은 적어도 약 1중량%, 몇몇 양태에서는 적어도 약 2중량%의 수준일 수 있고, 필요에 따라 오염 금속과 구별될 수 있다. 특히 감소되는 금속 오염물은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속, Au, Ag, Cu, Fe, Pd, Pt, Co, Mn 및 Ni를 포함한다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 수준 내에서 금속 수준의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0064] 금속 오염이 적은 전구체 용액 및 코팅을 생성하기 위한 이전의 노력은 '839 출원에 기술되어 있다. 가수분해를 위해 수증기를 사용하면, 오염물이 적은 주석 조성물에 기초한 오염이 적은 패턴화가능한 코팅을 효과적으로 더 형성할 수 있는 금속 오염물을 실질적으로 함유하지 않는 가수분해 반응물을 제공한다. 금속 오염이 적은 적합한 출발 물질은 상업적으로 또는 경제를 통해 얻을 수 있다.

[0065] 현장에서의 코팅 처리 및 가수분해

[0066] 코팅 물질은 선택된 기판 상에 전구체 용액의 증착 및 후속 처리를 통해 형성될 수 있다. 본원에 기재된 전구체 용액을 사용하여, 일부 가수분해 및 축합을 코팅 중에 수행하고, 종결하거나 코팅 후에 공기 중 가열과 같은 후속 처리 단계를 거쳐 더 진행할 수 있다. 기판은 일반적으로 코팅 물질이 증착될 수 있는 표면을 제공하고, 상기 기판은 상기 표면이 최상층(upper most layer)인 것인 복수의 층을 포함할 수 있다. 몇몇 양태에서, 기판 표면은 코팅 물질의 접착을 위한 표면을 준비하기 위해 처리될 수 있다. 또한, 상기 표면은 적절하게 세척 및/또는 평활화될 수 있다. 적합한 기판 표면은 임의의 적절한 재료를 포함할 수 있다. 특정 관심대상인 몇몇 기판은 기판의 표면에 걸쳐 및/또는 층 전체에, 예를 들어, 실리콘 웨이퍼, 실리카 기판, 세라믹 재료와 같은 다른 무기 재료, 유기 중합체와 같은 중합체 기판, 이의 복합물 및 이의 조합을 포함한다. 임의의 적정한 형상의 구조를 사용할 수 있지만, 비교적 얇은 원통형 구조와 같은 웨이퍼가 편리할 수 있다. 중합체 기판 또는 비중합체 구조 상에 중합체층을 갖는 기판이 저비용 및 유연성에 기초하여 특정 적용에 바람직할 수 있고, 본원에 기재된 패턴화가능한 물질의 처리를 위해 사용될 수 있는 비교적 낮은 처리 온도에 기초하여 적합한 중합체를 선택할 수 있다. 적합한 중합체는, 예를 들어, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리알켄, 이의 공중합체 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 표면이 평평한 기판이 특히 고해상도 응용분야에 바람직하다. 그러나, 특정 양태에서 기판은 레지스트 코팅의 특별한 패터닝 적용을 위한 피처를 제공하거나 평탄하게 하도록 의도되는 실질적인 토포그래피(topography)를 가질 수 있다. 대안적으로, 본원에 기술된 증기 증착 방법을 이용하여, 기존의 토포그래피 및 피처를 특별한 패터닝 적용을 위한 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트로써 등각으로(conformally) 코팅할 수 있다.

Entegris, EX1004, p. 156

[0067] 일반적으로, 본원에 개시된 증기 증착 공정외에도, 임의의 적합한 용액 코팅 공정이 전구체 용액을 기판으로 전달하는데 사용될 수 있다. 적합한 코팅 방법은, 예를 들어, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 나이프 에지 코팅(knife edge coating), 인쇄 방법, 예컨대 잉크젯 인쇄 및 스크린 인쇄를 포함할 수 있다. 인쇄 등에서 현재 이용되는 해상도는 본원에 설명된 바와 같이 방사선 기반 패터닝에서 이용가능한 것보다 상당히 낮은 수준의 해상도이지만, 상기 코팅 방법 중 일부는 코팅 공정 동안 코팅 물질의 패턴을 형성한다.

[0068] 방사선을 이용한 패터닝이 수행되는 경우, 에지 효과가 있을 수 있지만 스핀 코팅이 기판을 비교적 균일하게 덮기 위한 바람직한 방법일 수 있다. 몇몇 양태에서, 웨이퍼는 약 500rpm 내지 약 10,000rpm의 속도로, 또 다른 양태에서는 약 1000rpm 내지 약 7500rpm의 속도로, 추가의 양태에서는 약 2000rpm 내지 약 6000rpm의 속도로 방사될 수 있다. 방사속도는 원하는 코팅 두께를 얻기 위해 조절할 수 있다. 스핀 코팅은 약 5초 내지 약 5분 동안, 또 다른 양태에서는 약 15초 내지 약 2분 동안 수행할 수 있다. 초기 저속 스핀, 예를 들어 50rpm 내지 250rpm은 기판을 가로질러 조성물의 초기 벌크 확산을 수행하는 데 사용할 수 있다. 임의의 에지 비드를 제거하기 위해 물 또는 다른 적합한 용매를 이용하여 후면 세척, 에지 비드 제거 단계 등을 수행될 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 스핀 코팅 파라미터들의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0069] 코팅 두께는 일반적으로 전구체 용액 농도, 점도 및 스핀 코팅을 위한 스핀 속도의 함수일 수 있다. 다른 코팅 공정에 있어서, 코팅 두께는 일반적으로 코팅 파라미터의 선택을 통해 조절할 수 있다. 몇몇 양태에서, 얇은 코팅을 사용하는 것이 후속 패터닝 공정에서 소형의 고해상도 피처의 형성을 용이하게 하기 위해 바람직할 수 있다. 예를 들어, 건조 후 코팅 물질은 약 10㎛ 이하, 다른 양태에서는 약 1㎛ 이하, 또 다른 양태에서는 약 250nm 이하, 추가 양태에서는 약 1nm 내지 약 50nm, 다른 양태에서는 약 2nm 내지 약 40nm, 일부 양태에서는 약 3nm 내지 약 25nm의 평균 두께를 가질 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 두께의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 상기 두께는 필름의 광학 특성에 기초하여 x선 반사율 및/또는 타원계의 비접촉 방법을 이용하여 평가할 수 있다. 일반적으로, 코팅은 처리를 용이하게 하기 위해 비교적 균일하다. 몇몇 양태에서, 코팅의 두께 변화는 평균 코팅 두께±50%, 또 다른 양태에서는 평균 코팅 두께±40%, 추가 양태에서는 평균 코팅 두께±약 25%로 변한다. 몇몇 양태에서, 보다 큰 기판 상의 높은 균일성 코팅(high uniformity coating)과 같이, 1cm 에지 배제(edge exclusion)를 이용하여 코팅 균일성을 평가할 수 있는데, 즉 가장자리 1cm 이내의 코팅 부분에 대해서는 코팅 균일도를 평가하지 않는 것이다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0070] 코팅 공정 자체는 용매의 일부를 증발시킬 수 있는데, 많은 코팅 공정이 보다 큰 표면적을 갖는 코팅 물질의 점적이나 다른 형태를 형성하고/하거나 증발을 자극하는 용액을 이동시키기 때문이다. 용매의 손실은 코팅 물질 내의 종의 농도가 증가함에 따라 코팅 물질의 점도를 증가시키는 경향이 있다. 코팅 공정 동안의 목적은 추가 처리를 위한 코팅 물질을 안정화시키기 위해 충분한 용매를 제거하는 것일 수 있다. 반응성 종은 코팅 또는 후속 가열 동안 축합되어 가수분해물 코팅 물질을 형성할 수 있다.

[0071] 일반적으로, 코팅 물질은 전구체 조성물 내의 금속에 대한 가수분해성 결합을 가수분해하기 위해 및/또는 용매를 더 제거하고 코팅 물질의 고밀도화를 촉진하기 위해 방사선 노출 전에 대기 수분의 존재에 노출시키고 선택적으로 대기 수분 중에서 가열할 수 있다. 현장 가수분해 후 코팅 물질은 일반적으로 일부 알킬 리간드도 갖는 금속에 대한 옥소-하이드록소 리간드 결합에 기초하여 중합체성 금속 옥소-하이드록소 네트워크, 또는 다핵 금속 옥소/하이드록소 종과 알킬 리간드를 포함하는 분자 고체(molecular solid)를 형성할 수 있다.

[0072] 가수분해/용매 제거 공정은 가열된 코팅 물질의 정확한 화학량론 및/또는 상기 코팅 물질에 남아 있는 용매의 특정 양에 대해 정량적으로 제어될 수 있거나 제어되지 않을 수 있다. 또한, 본원에 나타낸 식 및 조성물은 Sn에 직접 결합된 것이든 네트워크의 수소결합된 성분으로서든 추가의 물을 일부 함유할 수 있다. 생성된 코팅 물질의 특성의 경험적 평가는 일반적으로 패터닝 공정에 효과적인 처리 조건을 선택하도록 수행할 수 있다. 상기 공정의 성공적인 적용을 위해서는 가열이 필요하지 않을 수 있지만, 가공 속도를 높이기 위해 및/또는 공정의 재현성을 높이기 위해 및/또는 아민 및/또는 알콜과 같은 생성물에 의한 가수분해 증발을 용이하게 하기 위해 코팅된 기판을 가열하는 것이 바람직할 수 있다. 용매를 제거하기 위해 열이 적용되는 양태에서, 코팅 물질을 약 45℃ 내지 약 250℃, 추가의 양태에서는 약 55℃ 내지 약 225℃의 온도로 가열할 수 있다. 용매 제거를 위한 가열은 일반적으로 적어도 약 0.1분 동안, 또 다른 양태에서는 약 0.5분 내지 약 30분 동안, 추가 양태에서는 약 0.75분 내지 약 10분 동안 수행할 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 가열 온도 및 시간의 추가 범위가 고려되며, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 코팅 물질의 열처리, 가수분

Entegris, EX1004, p. 157

해 및 고밀도화의 결과로, 코팅 물질은 콘트라스트의 상당한 손실 없이 굴절률의 증가 및 방사선 흡수의 증가를 나타낼 수 있다.

[0073] 증기 기반 코팅 형성

[0074] Sn에 대한 실질적인 비가수분해성 결합을 갖는 R 그룹 및 Sn에 대한 가수분해성 결합을 갖는 X 리간드를 모두 포함하는 전구체 화합물의 개발이 방사선 패턴화가능한 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 코팅의 기상 증착의 개발을 위해 이용되어 왔다. 특히, 표 1에 나열된 것과 같은 많은 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물의 비교적 높은 증기압 및 반응도는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 박막 포토레지스트의 증착을 위한 증기 증착 방법의 사용을 가능하게 한다. 주위 대기로부터 폐쇄된 반응기 내의 기상 가수분해성 전구체의 도입을 통해, 가수분해는 증착 공정의 일부로서, 즉 화학적 증기 증착(CVD)으로서 수행될 수 있다. 잠재적인 증기 증착 방법은 화학적 증기 증착(CVD), 원자층 증착(ALD) 및 그 변형방법을 포함하고, 이들 중 다수가 금속 알킬아미드, 알콕사이드 및 할라이드 전구체로, $Sn(NMe_2)_4$[참고문헌 5]로부터의 SnO_2를 포함하는[참고문헌 1 내지 4] 무기 금속 옥사이드 및 나이트라이드 필름을 증착하기 위해 이미 사용되어 왔다. 증기 증착을 수행하기 위해, 일반적으로 하나 이상의 금속 함유 전구체를, 옥사이드 및 옥사이드 하이드록사이드의 생성을 위한 O 및 H 소스로서 작용하는 H_2O, H_2O_2, O_3, O_2 또는 CH_3OH와 같은 저분자 기상 시약 중 하나 이상과 반응시킨다. 필요에 따라, Sn에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드를 갖는 전구체 조성물이 기상으로부터 증착되고 상기 결합은 코팅 형성 후 가수분해되는 물리적 증기 증착 방법을 수행할 수도 있지만, 기상 공정을 위해 증착 동안 가수분해/산화가 일반적으로 더 효율적일 수 있다.

표 1

[0075]

화합물	증기압 (torr)	온도 (°C)
$^tBuSn(NEt_2)_3$	0.3	95
$^tBuSn(NMe_2)_3$	0.3	55
$^tBuSn(^iPrO)_3$	3.5	~82
$^iPrSn(NMe_2)_3$	1.4	85
$Sn(NEt_2)_4$	0.5	110
$Sn(NMe_2)_4$	0.1	~84
$Sn(^iPrO)_4$	0.3	85
$Sn(^tAmO)_4$	2	120
$MeSn(^iPrO)_3$	0.1	~87
$^tBuSn(^iPrO)_3$	0.9	100
$^tBuSn(NMe_2)_3$	0.05	80

[0076] CVD 방법에서, 2개 이상의 반응물 가스는 일반적으로 기판 표면 부근에 있는 챔버 내에서 혼합된다. 따라서, 바람직하지 않은 기상 반응 및 핵 형성을 제어하기 위한 반응 조건으로 충분한 안정성을 설계할 수 있다. 반응 챔버에 별도로 및 순차적으로 도입된 ALD 전구체는 일반적으로 화학흡착된 공-전구체 또는 분해 생성물과 반응하여 기판 표면을 포화시킨다. $R_nSnX_{(4-n)}$ 전구체의 바람직한 특징은, 예를 들어, 시스템 내의 기상 전달을 위한 충분한 휘발성, 조기 분해를 방지하기 위한 열 안정성 및 소정의 공정 조건 하에서 표적 생성물을 제조하기 위한 공-전구체와의 적절한 반응성을 포함한다. 반응 챔버의 압력 및 온도는 반응 공정을 제어하도록 선택할 수 있다.

[0077] 일반적으로, 증기압이 비교적 낮은 전구체가 증기 흐름, 에어로졸 및/또는 기화 챔버로의 직접적인 액체 주입을 이용하여 도입될 수 있다. 플래시 증발기(flash evaporator)는 반응 챔버 내의 반응 공정을 상응하게 제어하기 위해 반응 챔버 내로 제어된 양의 전구체 증기를 도입하는데 사용될 수 있다. 가수분해/산화를 초래하는 2차 반응물은 상기 챔버 내부로 별도의 입구를 통해 유입될 수 있다. 상업용 CVD 장치가 사용될 수 있고, 또는 특정 장비가 사용될 수 있다. 증착을 용이하게 하기 위해, 전구체 특성에 따라 기판을 가열하거나 냉각시킬 수 있다. N_2, Ar 등과 같은 불활성 가스를 캐리어 가스(carrier gas), 퍼지 가스 또는 압력 조절 가스로서 적절한 용량으로 순차적 및 연속적 흐름 방식 둘 다로 사용할 수 있다.

[0078] 본원에 개시된 바와 같이 용액 기반 가수분해 또는 현장 가수분해에 의해 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트를 생성하는 것으로 입증된 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물(여기서, n은 0, 1 또는 2, 또는 이의 조합이다) 범위가 바람직한 특성을 갖는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트의 증기 침착에 적합할 수 있다. 유용한 X 리간드는 알킬아미도 및 다알킬아미도, 클로로, 알콕소, 또는 알키나도, 설록소, 실릴아미도, 디실릴아미도,

Entegris, EX1004, p. 158

아릴옥소, 아지도, 아미데이토, 아미디네이토, 또는 직쇄 및 분지쇄 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알캐닐, 알키닐, 변절 및 이들의 플루오르화 유도체를 포함하는 하이드로카빌 R 그룹과 조합된 이들의 플루오르화 유사체를 포함한다. 적합한 전구체는, 예를 들어, $(CH_3)_3CSn(NMe_2)_3$, $(CH_3)_2CHSn(NMe_2)_3$, $(CH_3)_2(CH_2CH_2)CSn(NMe_2)_3$, $(CH_2)_2CHSn(NMe_2)_3$, $CH_3Sn(NMe_2)_3$, $(CH_2)_3CHSn(NMe_2)_3$, $(CH_2)_4CHSn(NMe_2)_3$, $(C_6H_5)CH_2Sn(NMe_2)_3$, $(C_6H_5)(CH_3)CHSn(NMe_2)_3$, $(C_6H_5)(CH_3)CHSn(NMe_2)_3$, $(CH_3)_2(CN)CSn(NMe_2)_3$, $(CH_3)(CN)CHSn(NMe_2)_3$, 또는 $(CH_3)_3CSn(O^tBu)_3$, $(CH_3)_2CHSn(O^tBu)_3$, $(CH_3)_2(CH_2CH_2)CSn(O^tBu)_3$, $(CH_2)_2CHSn(O^tBu)_3$, $CH_3Sn(O^tBu)_3$, $(CH_2)_3CHSn(O^tBu)_3$, $(CH_2)_4CHSn(O^tBu)_3$, $(C_6H_5)CH_2Sn(O^tBu)_3$, $(C_6H_5)(CH_3)CHSn(O^tBu)_3$, $(C_6H_5)(CH_3)CHSn(O^tBu)_3$, $(CH_3)_2(CN)CSn(O^tBu)_3$, $(CH_3)(CN)CHSn(O^tBu)_3$ 또는 당업계의 기술자에게 알려진 다른 것들을 포함할 수 있다. 추가로, $Sn(NMe_2)_4$ 또는 $Sn(O^tBu)_4$와 같이 =O를 갖는 하나 이상의 기상 전구체 화합물은 필름의 R:Sn 비율을 변경시켜 바람직한 패터닝 특성을 달성하기 위해 유기주석 함유 전구체와 순차적으로 또는 동시에 반응시킬 수 있다.

[0079] 따라서, 가수분해성 화합물은 상응하는 알킬 주석 옥사이드 하이드록사이드 코팅으로서 기상 가수분해를 거쳐 직접 증착될 수 있고, 그 후 적절하게 패터닝될 수 있다. 증기 증착의 이점은, 예를 들어, 감소된 레지스트 필름 결함 밀도, 개선된 두께 및 조성 균일성, 뿐만 아니라 기판 토포그래퍼의 등각(conformal) 및 측벽(side-wall)코팅을 포함할 수 있다.

[0080] 식 $RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x(0 < x < 3)$의 유기주석 옥사이드 하이드록사이드의 직접 증착을 위한 증기 증착 방법은 몇몇 양태에서 별도의 가열된 버블러 용기들에 연결된 불활성 가스 소스를 포함할 수 있다. 제1 용기는 불활성 캐리어 가스에서 이송을 위한 적절한 부분압을 생성하도록 충분한 증기압의 액체 알킬 트리스(디알킬아미도)주석 화합물을 함유한다. 제2 용기는 액체 물 또는 물/알콜 혼합물을 함유한다. 용기 온도, 불활성 가스 유속 및 총 시스템 압력을 제어함으로써, 기상 $RSn(NR'_2)_3$ 및 H_2O가 약 0.1 Torr 미만, 보다 일반적으로 약 0.01 Torr 내지 약 25 Torr로 배기되고 몇몇 양태에서는 대기압 CVD 압력이 > 25 Torr인 챔버에 독립적으로 이송된다. 그 안에서 전구체는 혼합되고 반응하여 기판 상에 산화주석 옥사이드 하이드록사이드를 증착시킨다. 상기 기판 및/또는 챔버 및/또는 증기는 기판 표면 상의 반응 및 증착을 촉진하도록 가열될 수 있다. 몇몇 양태에서 약 200℃ 이하의 반응 온도가 주석 화합물의 탈알킬화를 제한하고/하거나 상기 옥사이드 하이드록사이드의 과도한 탈수 및 축합을 방지하기 위해 바람직할 수 있다. 이러한 옥사이드 하이드록사이드 형성은 노출 영역과 비노출 영역 사이의 포토레지스트 용해-속도 콘트라스트를 감소시킬 수 있다. 가스, 챔버 벽 및/또는 기판은 다양한 양태에서 가열될 수 있는데, 일반적으로 약 40℃ 내지 약 175℃의 온도로, 추가의 양태에서 약 50℃ 내지 약 160℃의 온도로 가열될 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 압력 및 온도의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 유사한 관련 공정에서, 적절한 지속기간 및 반도의 수증기, 불활성 가스 및 $RSn(NR'_2)_3$ 펄스를 교차하여 ALD 방법론에 공통인 표면 제한된 흡착 및 반응 체제를 가능하게 할 수 있다.

[0081] 패터닝 및 패턴화된 구조물 특성

[0082] 가수분해, 축합 및 건조 후, 방사선을 이용하여 코팅 물질을 미세하게 패터닝할 수 있다. 위에 언급한 바와 같이, 원하는 형태의 방사선의 충분한 흡수를 위해 전구체 용액의 조성 및 그에 따른 상응하는 코팅 물질을 설계할 수 있다. 방사선 흡수는 금속과 알킬 리간드 사이의 결합을 파괴시킬 수 있는 에너지를 발생시켜 알킬 리간드 중 적어도 일부가 더 이상 이용가능하지 않도록 하여 코팅 물질을 안정화시킨다. 알킬 리간드 또는 단편을 포함하는 방사선분해(radiolysis) 생성물은 필름으로부터 확산될 수 있거나, 공정 변수 및 이러한 생성물의 아이덴티티에 따라 확산되지 않을 수도 있다. 충분한 양의 방사선을 흡수하면, 노출된 코팅 물질이 응축되고, 즉 향상된 금속 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하고, 이는 주변 분위기로부터 흡수된 추가의 물을 포함할 수 있다. 방사선은 일반적으로 선택된 패턴에 따라 전달될 수 있다. 방사선 패턴은 조사된 영역 및 비조사된 영역을 갖는 코팅 물질 내의 대응하는 패턴 또는 잠상으로 전달된다. 상기 조사된 영역은 화학적으로 변경된 코팅 물질을 포함하고, 상기 비조사된 영역은 일반적으로 형성된 대로의 코팅 물질을 포함한다. 아래에 언급하는 바와 같이, 코팅 물질의 현상 시 비조사된 코팅 물질의 제거 또는 조사된 코팅 물질의 선택적 제거와 함께 매우 매끈한 에지(edge)가 형성될 수 있다.

[0083] 방사선은 일반적으로 마스크를 통해 코팅된 기판으로 향할 수 있거나 방사선 빔이 기판을 가로질러 제어가능하

Entegris, EX1004, p. 159

게 스캐닝될 수 있다. 일반적으로, 방사선은 전자기 방사선, 전자 빔(β 방사선) 또는 다른 적합한 방사선을 포함할 수 있다. 일반적으로, 가시광선 방사선, 자외선 방사선 또는 x선 방사선과 같은 전자기 방사선은 원하는 파장 또는 파장 범위를 가질 수 있다. 방사선 패턴에 대해 달성가능한 해상도는 일반적으로 방사선 파장에 의존하고, 일반적으로 보다 짧은 파장의 방사선에 의해 보다 높은 해상도 패턴이 달성될 수 있다. 따라서, 자외선, x선 방사선 또는 전자 빔을 이용하여 특히 높은 해상도를 달성하는 것이 바람직할 수 있다.

[0084] 본원에 참조로 도입된 국제 표준 ISO 21348(2007)에 따르면, 자외선광은 100nm 이상 내지 400nm 미만의 파장 사이에서 연장된다. 크립톤 플루오라이드 레이저(krypton fluoride laser)를 248nm 자외선광에 대한 광원으로 사용할 수 있다. 자외선 범위는 10nm 이상 내지 121nm 미만의 극자외선(EUV) 및 122nm 이상 내지 200nm 미만의 원자외선(FUV)과 같이 수용된 표준 하에서 여러 방식으로 세분될 수 있다. 아르곤 플루오라이드 레이저로부터의 193nm 라인을 FUV의 방사원으로 사용할 수 있다. EUV광은 13.5nm에서 리소그래피에 사용되어 왔고, 이 광은 고에너지 레이저 또는 방전 펄스를 이용하여 여기된 크세논(Xe) 또는 Sn 플라즈마 소스로부터 발생된다. 소프트 x선은 0.1nm 이상 내지 10nm 미만으로 정의될 수 있다.

[0085] 전자기 방사선의 양은 노출 시간 동안 통합된 복사 플럭스(radiative flux)에 의해 정의되는 플루언스(fluence) 또는 선량(dose)으로 특정지을 수 있다. 적합한 방사선 플루언스는 약 1mJ/㎠ 내지 약 150mJ/㎠일 수 있고, 추가의 양태에서는약 2mJ/㎠ 내지 약 100mJ/㎠, 추가 양태에서는 약 3mJ/㎠ 내지 약 50mJ/㎠일 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 방사선 플루언스의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0086] 전자 빔 리소그래피에 대해, 일반적으로 전자 빔은 조사된 물질을 일반적으로 변경시키는 2차 전자를 유도한다. 해상도는 상기 물질 내의 2차 전자 범위의 적어도 일부에서 함수일 수 있는데 보다 높은 해상도가 일반적으로 보다 짧은 범위의 2차 전자를 초래하는 것으로 생각된다. 본원에 기재된 무기 코팅 물질을 이용하여 전자 빔 리소그래피로 달성가능한 고해상도에 기초하여, 상기 무기 물질에서 2차 전자의 범위가 제한된다. 전자 빔은 빔의 에너지가 특징일 수 있고, 적합한 에너지는 약 5V 내지 약 200kV(킬로볼트), 추가의 양태에서는 약 7.5V 내지 약 100kV의 범위일 수 있다. 30kV에서 근접-보정 빔 선량은 약 0.1마이크로쿨롱(μC)/㎠ 내지 약 5밀리쿨롱(mC)/㎠, 추가의 양태에서는 약 0.5μC/㎠ 내지 약 1mC/㎠, 다른 양태에서는 약 1μC/㎠ 내지 약 100μC/㎠의 범위일 수 있다. 당업계의 기술자는 본원의 교시에 기초하여 다른 빔 에너지에서 대응 선량을 계산할 수 있고, 상기 명시된 범위 내에서 전자 빔 특성들의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0087] 코팅 물질의 설계를 기초로, 응축된 코팅 물질을 갖는 조사된 영역과 비조사된 영역간에 큰 콘트라스트의 물질 특성이 있을 수 있고, 코팅 물질은 실질적으로 손상되지 않은 유기 리간드를 갖는다. 몇몇 양태에서는 주어진 선량에서의 콘트라스트에 대한 만족스러운 결과가 조사 후 열처리 없이 성취될 수 있지만, 상기 콘트라스트는 조사 후 열처리에 의해 개선될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 노출 후 열처리는 유기 리간드-금속 결합의 열 파괴(thermal break)에 기초한 코팅 물질의 비조사 영역의 현저한 응축 없이 조사된 코팅 물질의 응축을 증가시키기 위해 조사된 코팅 물질을 어닐링하는 것으로 보인다. 조사 후 열처리가 사용되는 양태의 경우, 조사 후 열처리는 약 45℃ 내지 약 250℃, 추가 양태에서는 약 50℃ 내지 약 190℃, 추가의 양태에서는 약 60℃ 내지 약 175℃의 온도에서 수행할 수 있다. 노출 후 가열은 일반적으로 적어도 약 0.1분 동안, 추가의 양태에서는 약 0.5분 내지 약 30분 동안, 추가 양태에서는 약 0.75분 내지 약 10분 동안 수행할 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 조사 후 가열 온도 및 시간의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 물질 특성에서의 이러한 높은 콘트라스트는 아래의 섹션에서 설명하는 바와 같이 현상 후 패턴 내의 매끄러운 에지를 갖는 고해상도 라인의 형성을 더욱 용이하게 한다.

[0088] 방사선 노출 후, 상기 코팅 물질은 조사된 영역과 비조사된 영역으로 패터닝된다. 도 1 및 도 2를 참조하면, 기판(102), 박막(103) 및 패턴화된 코팅 물질(104)을 포함하는 패턴화된 구조물(100)이 도시되어 있다. 패턴화된 코팅 물질(104)은 조사된 코팅 물질의 영역 (110), (112), (114) 및 (116)과 비조사된 코팅물질의 비응축된 영역 (118), (120) 및 (122)를 포함한다. 응축된 영역 (110), (112), (114) 및 (116)과 비응축된 영역 (118), (120) 및 (122)에 의해 형성된 패턴은 상기 코팅 물질에 잠상을 나타내고, 상기 잠상의 현상을 하기 섹션에서 설명한다.

[0089] 현상 및 패턴화된 구조물

[0090] 상(image)의 현상은 잠상을 포함하는 패턴화된 코팅 물질을 현상제 조성물에 접촉시켜 비조사된 코팅 물질을 제거하여 네가티브 상(negative image)을 형성하거나 조사된 코팅 물질을 제거하여 포지티브 상(positive image)

Entegris, EX1004, p. 160

을 형성하는 것을 포함한다. 본원에 기재된 레지스트 물질을 이용하여, 적합한 현상액을 이용하여 바람직한 해상도로, 일반적으로 동일한 코팅에 기초하여 일반적으로 효과적인 네가티브 패터닝 또는 포지티브 패터닝을 수행할 수 있다. 특히, 조사된 영역은 금속 옥사이드 특성을 높이기 위해 적어도 부분적으로 응축되어 조사된 물질이 유기 용매에 용해되지 않는 반면, 비조사된 조성물은 유기 용매에 용해된다. 응축된 코팅 물질에 대한 언급은 초기 물질에 대한 상기 물질의 옥사이드 특성을 증가시키는 의미에서 적어도 부분적인 응축을 지칭한다. 한편, 비조사된 물질은 이의 소수성 특성에 기인하여 수성 약염기 또는 약산에 덜 가용성이어서 수성 염기가 포지티브 패터닝을 위해 비조사된 물질은 유지시키면서 조사된 물질은 제거하기 위해 사용된다.

[0091] 유기-안정화 리간드를 갖는 코팅 조성물은 고유하게 소수성인 물질을 생성한다. 유기 금속 결합의 적어도 일부를 파괴하는 조사는 상기 물질을 덜 소수성인, 즉 더 친수성인 물질로 변환시킨다. 이러한 특성 변화는 조사된 코팅과 비조사된 코팅 사이의 상당한 콘트라스트를 제공하는데, 이는 포지티브 톤 패터닝(positive tone patterning)과 네가티브 톤 패터닝(negative tone patterning)이 동일한 레지스트 조성물로 이루어지는 능력을 제공한다. 구체적으로, 조사된 코팅 물질은 더 많은 금속 옥사이드 조성물로 어느 정도 응축되나, 조사된 물질이 편리한 현상제로 현상되기에 상대적으로 간단해지도록 응축 정도는 일반적으로 충분한 가열 없이 적정한 수준이다.

[0092] 네가티브 톤 이미징에 대하여 도 3 및 도 4를 참조하면, 도 1 및 도 2에 도시된 구조물의 잠상은 현상제와의 접촉을 통해 현상되어 패턴화된 구조물(130)을 형성한다. 상의 현상 후, 기판(102)은 개구 (132), (134) 및 (135)를 통해 상부면을 따라 노출된다. 개구 (132), (134) 및 (135)는 응축되지 않은 영역 (118), (120) 및 (122)의 위치에 각각 위치한다. 포지티브 톤 이미징에 대하여 도 5 및 도 6을 참조하면, 도 1 및 도 2에 도시된 구조물의 잠상은 현상되어 패턴화된 구조물(140)을 형성한다. 패턴화된 구조물(140)은 패턴화된 구조물(130)의 접합(conjugate) 이미지를 갖는다. 패턴화된 구조물(140)은 조사된 영역 (110), (112), (114) 및 (116)의 위치에 노출된 기판(102)을 갖고 상기 조사된 영역은 현상되어 개구 (142), (144), (146) 및 (148)을 형성한다.

[0093] 네가티브 톤 이미징에 있어서, 현상제는 전구체 용액을 형성하는데 사용되는 용매와 같은 유기 용매일 수 있다. 일반적으로, 현상제 선택은 조사된 코팅 물질 및 비조사된 코팅 물질 둘 다에 대한 용해도 파라미터, 뿐만 아니라 현상제 휘발성, 가연성, 독성, 점도 및 다른 공정 물질과의 잠재적인 화학적 상호작용에 의해 영향을 받을 수 있다. 특히, 적합한 현상제는, 예를 들어, 방향족 화합물(예를 들어, 벤젠, 크실렌, 톨루엔), 에스테르(예를 들어, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에스테르 아세테이트), 에틸 아세테이트, 에틸 락테이트, n-부틸 아세테이트, 부티로락톤), 알콜(예를 들어, 4-메틸-2-펜탄올, 1-부탄올, 이소프로판올, 1-프로판올, 메탄올), 케톤(예를 들어, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 사이클로헥사논, 2-헵탄온, 2-옥탄온), 에테르(예를 들어, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 아니솔) 등을 포함한다. 현상은 약 5초 내지 약 30분 동안, 추가의 양태에서는 약 8초 내지 약 15분 동안, 추가 양태에서는 약 10초 내지 약 10분 동안 수행할 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 추가 범위들이 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0094] 포지티브 톤 이미징에 있어서, 현상제는 일반적으로 수성 산 또는 염기일 수 있다. 몇몇 양태에서, 더 선명한 이미지를 획득하기 위해 수성 염기를 사용할 수 있다. 현상제로부터의 오염을 줄이기 위해, 금속 원자를 갖지 않는 현상제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 또는 이의 조합과 같은 4차 암모늄 하이드록사이드 조성물이 현상제로서 바람직하다. 일반적으로, 특히 관심있는 4차 암모늄 하이드록사이드는 식 R_4NOH로 나타낼 수 있으며, 여기서 R은 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹 또는 이의 조합이다. 본원에 기재된 코팅 물질은 일반적으로 현재 충합체 레지스트에 통상 사용되는 것과 동일한 현상제, 구체적으로는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)로 현상할 수 있다. TMAH는 2.38중량%로 상업적으로 구입가능하고, 이 농도는 본원에 기재된 처리에 사용될 수 있다. 또한, 혼합된 4차 테트라알킬암모늄 하이드록사이드를 사용할 수 있다. 일반적으로, 현상제는 약 0.5 내지 약 30중량%, 추가의 양태에서는 약 1 내지 약 25중량%, 다른 양태에서는 약 1.25 내지 약 20중량%의 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 또는 유사한 4차 암모늄 하이드록사이드를 포함할 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 현상제 농도의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0095] 기본 현상제 조성물에 더하여, 상기 현상제는 현상 공정을 용이하게 하기 위한 추가의 조성물을 포함할 수 있다. 적합한 첨가제는, 예를 들어, 암모늄, d-블록 금속 양이온(하프늄, 지르코늄, 란타늄 등), f-블록 금속 양이온(세륨, 루테튬 등), p-블록 금속 양이온(알루미늄, 주석 등), 알칼리 금속(리튬, 나트륨, 칼륨 등) 및 이의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 양이온과 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 니트레

Entegris, EX1004, p. 161

이트, 설페이트, 포스페이트, 실리케이트, 보레이트, 퍼옥사이드, 부톡사이드, 포르메이트, 옥살레이트, 에틸렌디아민-테트라아세트산(EDTA), 텅스테이트, 몰리브데이트 등 및 이의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 음이온을 갖는 용해된 염을 포함한다. 다른 잠재적으로 유용한 첨가제는, 예를 들어, 분자 킬레이트화제, 예를 들어, 폴리아민, 알콜 아민, 아미노산, 카복실산 또는 이의 조합을 포함한다. 선택적인 첨가제가 존재한다면, 현상제는 약 10중량% 이하, 추가의 양태에서는 약 5중량% 이하로 첨가제를 포함할 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 첨가제 농도의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 상기 첨가제는 콘트라스트, 민감도 및 선폭 거칠기를 개선시키기 위해 선택할 수 있다. 현상제 중의 첨가제는 또한 금속 옥사이드 입자의 형성 및 침전을 억제할 수 있다.

[0096] 보다 약한 현상제, 예를 들어, 코팅 현상률이 보다 낮은 저농도의 수성 현상제, 희석된 유기 현상제 또는 조성물로는 보다 높은 온도의 현상 공정을 이용하여 공정 속도를 높일 수 있다. 더 강한 현상제로는 현상 공정의 온도를 더 낮게 하여 현상 속도를 감소시킬 수 있고/있거나 현상의 동역학을 제어할 수 있다. 일반적으로, 현상 온도를 상기 용매의 휘발성과 일치하는 적절한 값 사이에서 조절할 수 있다. 추가적으로, 현상제-코팅 계면에 가까운 용해된 코팅 물질과 함께 현상제를 현상 동안 초음파로 분산시킬 수 있다.

[0097] 현상제는 임의의 합리적인 방법을 이용하여 패턴화된 코팅 물질에 적용할 수 있다. 예를 들어, 현상제를 패턴화된 코팅 물질에 분무할 수 있다. 또한, 스핀 코팅을 사용할 수 있다. 자동화된 처리를 위해, 현상제를 고정 방식으로 코팅 물질에 붓는 것을 포함하는 퍼들(puddle) 방법을 사용할 수 있다. 원하는 스핀 세척 및/또는 건조를 사용하여 현상 공정을 완료할 수 있다. 적합한 세척 용액은, 예를 들어, 네가티브 패터닝의 경우 초순수, 메틸 알콜, 에틸 알콜, 프로필 알콜 및 이의 조합을, 포지티브 패터닝의 경우 초순수를 포함한다. 상 현상 후, 코팅 물질이 기판 상에 패턴으로 배치된다.

[0098] 현상 단계의 완료 후, 코팅 물질을 열처리하여 상기 물질을 추가로 응축하고 추가로 탈수, 치밀화(densify)하거나 상기 물질로부터 잔류 현상제를 제거할 수 있다. 코팅 물질의 안정화가 추가의 패터닝을 위해 바람직하다면 코팅 물질이 레지스트로서 사용되고 궁극적으로 제거되는 몇몇 양태에서 열처리를 수행하는 것이 바람직할 수 있지만, 이러한 열처리는 옥사이드 코팅 물질이 최종 장치에 혼입되는 양태에서 특히 바람직할 수 있다. 특히, 패턴화된 코팅 물질의 베이킹은 상기 패턴화된 코팅 물질이 원하는 수준의 에칭 선택도를 나타내는 조건 하에서 수행할 수 있다. 몇몇 양태에서, 패턴화된 코팅 물질은 약 100℃ 내지 약 600℃, 추가의 양태에서 약 175℃ 내지 약 500℃, 추가 양태에서 약 200℃ 내지 약 400℃의 온도로 가열할 수 있다. 가열은 적어도 약 1분 동안, 다른 양태에서는 약 2분 내지 약 1시간 동안, 추가의 양태에서는 약 2.5분 내지 약 25분 동안 수행할 수 있다. 가열은 에어(air), 진공(vacuum), 또는 Ar이나 N_2와 같은 불활성 가스 분위기에서 수행할 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 열처리 온도 및 시간의 추가 범위가 고려되며, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 마찬가지로, 블랭킷 UV 노출 또는 O_2와 같은 산화 플라즈마에 대한 노출을 포함하는 비열처리(non-thermal treatment)를 유사한 목적을 위해 사용할 수 있다.

[0099] 종래의 유기 레지스트를 가진 구조물의 종횡비(aspect ratio)(높이를 폭으로 나눈 값)가 너무 큰 경우, 패턴이 붕괴되기 쉽다. 패턴 붕괴는 높은 종횡비 구조물의 기계적 불안정성과 관련될 수 있어서 처리 단계와 연관된 힘, 예를 들어, 표면 장력(surface tension)이 상기 구조물 부재를 왜곡시킨다. 낮은 종횡비 구조물은 잠재적인 왜곡력에 대해 보다 안정하다. 본원에 기재된 패턴화가능한 코팅 물질은 이의 높은 내에칭성, 및 보다 얇은 코팅 물질 층을 갖는 구조물을 효과적으로 처리할 수 있는 능력으로 인해, 높은 종횡비의 패턴화된 코팅 물질에 대한 필요성 없이 개선된 패터닝을 달성할 수 있다. 따라서, 패턴화된 코팅 물질에서 높은 종횡비에 의존하지 않고서 매우 높은 해상도 피처(feature)가 생성되었다.

[0100] 생성된 구조물은 선폭 거칠기가 매우 낮은 예리한 에지를 가질 수 있다. 특히, 선폭 거칠기를 감소시킬 수 있는 능력 외에도, 높은 콘트라스트가 또한 피처(feature) 및 피처 사이의 공간의 형성을 가능케 할 뿐만 아니라 매우 잘 분해된 2차원 패턴(예를 들어, 예리한 코너)을 형성할 수 있게 한다. 따라서, 몇몇 양태에서, 아웃하는 구조물의 인접한 선행 세그먼트들은 평균 피치(하프-피치(half-pitch))가 약 60nm(하프-피치 30nm) 이하, 몇몇 양태에서는 약 50nm(하프-피치 25nm) 이하, 추가의 양태에서는 약 34nm(하프-피치 17nm) 이하일 수 있다. 피치는 설계(design)에 의해 평가되고 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM)으로, 예를 들어, 톱-다운 이미지(top-down image)로 확인할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 피치는 공간 주기(spatial period)를 지칭하거나, 반복 구조 부재(element)의 중심 대 중심 거리(center-to-center distance)를 지칭할 수 있고, 일반적으로 당업계에서 사용되는 바와 같이, 하프-피치는 피치의 절반이다. 패턴의 피처 치수는 또한 피처의 평균 폭과 관련하여 설명될 수 있는데, 이는 일반적으로 코너 등에 의해 평가된다. 또한, 피처는 재료

Entegris, EX1004, p. 162

부재들을 지칭하고/하거나 재료 부재들 사이의 접을 지칭할 수 있다. 몇몇 양태에서, 평균 폭은 약 25nm 이하, 추가의 양태에서는 약 20nm 이하, 추가 양태에서는 약 15nm 이하일 수 있다. 평균 선폭 거칠기는 약 5nm 이하, 몇몇 양태에서는 약 4.5nm 이하, 추가의 양태에서는 약 2.5nm 내지 약 4nm일 수 있다. 선폭 거칠기 평가는 평균 선폭(mean line-width)으로부터 3σ 편차를 도출하도록 톱-다운(top-down) SEM 이미지 분석으로 수행한다. 상기 평균은 고주파 및 저주파 거칠기를 모두 포함하는데, 즉 짧은 상관 길이(correlation length) 및 긴 상관 길이를 각각 함유한다. 유기 레지스트의 선폭 거칠기는 주로 긴 상관 길이를 특징으로 하는 반면, 본 발명의 유기 금속 코팅 물질은 상당히 짧은 상관 길이를 나타낸다. 패턴 전사 방법에 있어서, 에칭 공정 동안 짧은 상관 거칠기가 평활화(smoothing)될 수 있어, 보다 높은 정확도의 패턴을 생성한다. 당업계의 기술자는 상기 명시적 범위 내에서 피치, 평균 폭 및 선폭 거칠기의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 이러한 방법에 기초하여, 패터닝은 일반적으로 반복 패터닝 공정을 통해 전자 집적 회로와 같은 다양한 장치의 형성에 적용되어 트랜지스터 또는 다른 구성요소와 같은 적절히 적층된 구조물을 형성할 수 있다.

[0101] 웨이퍼 스루풋(wafer throughput)은 고체적(high volume) 반도체 제조에서의 EUV 리소그래피의 구현을 위한 실질적으로 제한적인 인자이고, 소정의 피치를 형성하는데 필요한 선량과 직접적으로 관련되어 있다. 그러나, 이미징 선량(imaging dose)을 감소시키기 위해 화학 전략이 존재하는 반면, 목표 피처(target feature)를 인쇄하는 데 필요한 이미징 선량(imaging dose)과 (LWR과 같은) 피처 크기 균일성 사이의 부정적인 상관관계(negative correlation)가 50nm 미만의 피처 크기(feature size) 및 피치에서 EUV 포토레지스트에 대해 공통적으로 관찰되며, 이에 의해 최종 장치 조작성 및 웨이퍼 수율을 제한할 수 있다. 그러나, 본원에 기재된 전구체, 전구체 용액 및 포토레지스트 필름은 이러한 제한을 피하고 있으며, 상당한 선량 범위에 걸쳐 LWR의 부수적 증가 없이 EUV 이미징 선량을 감소시킬 수 있다. 하기 실시예에 상세히 나타낸 바와 같이 코팅 및 베이킹 단계 동안 $R_nSnX_{(4-n)}$과 현장 가수분해된 SnX_4의 블랜드를 포함하는 전구체 용액을 이용함으로써, 유사한 조건하에 처리될 때 예비가수분해된 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 화합물들('839 출원에 기재된 바와 같이 제조)의 혼합물로부터 유도된 포토레지스트 필름에 비해 동가의 또는 더 낮은 LWR과 30% 이상 감소된 선량이 관찰된다.

[0102] 하기 실시예에 기재된 개선된 방법에 기초하여, 상기 코팅 물질의 개선된 특성을 상응하게 특정화할 수 있다. 예를 들어, 표면을 따라 무기 반도체 층 및 방사선 민감성 코팅 물질을 포함하는 기판을 13.5nm 파장의 EUV광을 이용하여 32nm 피치의 16nm 라인 패턴으로 패터닝할 수 있다. 코팅 물질을 평가하기 위해, 16nm의 임계 치수(critical dimension)를 달성하기 위한 선량(dose)을 달성가능한 선폭 거칠기(LWR)와 함께 평가할 수 있다. 개선된 코팅은 약 8mJ/㎠ 내지 약 25mJ/㎠의 선량(dose)을 이용하여 약 4nm 이하의 선폭 거칠기를 갖는 16nm의 임계 치수를 달성할 수 있다. SuMMIT 분석 소프트웨어(EUV Technology Corporation)를 사용하여 SEM 이미지로부터 레지스트 임계 치수(CD) 및 선폭 거칠기(LWR)를 추출하였다.

[0103] 추가 양태에서, 개선된 패터닝 능력은 단위겔당 선량 값(dose-to-gel value)으로 표현될 수 있다. 기판과, 알킬 금속 옥사이드 하이드록사이드를 포함하는 방사선 민감성 코팅을 포함하는 구조물은 단위겔당 선량 값이 약 6.125mJ/㎠ 이하, 추가의 양태에서는 약 5.5mJ/㎠ 내지 약 6mJ/㎠ 일 수 있다. 단위겔당 선량 값의 평가는 하기 실시예에서 설명한다.

[0104] 참고문헌(본원에 참조로 도입됨):

[0105] 1) Maeng, W. J.; Pak, S. J.; Kim, H. *J. Vac. Sci. Tech B.* 2006, 24, 2276.

[0106] 2) Rodriguez-Reyes, J. C. F.; Teplyakov, A. V. *J. Appl. Phys.* 2008, 104, 084907.

[0107] 3) Leskela, M.; Ritala, M. *Thin Solid Films* 2002, 409, 138.

[0108] 4) Leskela, M.; Ritala, M. *J. Phys. IV* 1999, 9, Pr8-852.

[0109] 5) Atagi, L. M.; Hoffman, D. M.; Liu, J. R.; Zheng, Z.; Chu, W. K.; Rubiano, R. R.; Springer, R. W.; Smith, D. C. *Chem. Mater.* 1994, 6, 360

[0110] 실시예

[0111] 실시예 1 - 현장 가수분해를 위한 전구체의 제조

[0112] 본 실시예는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드의 코팅을 형성하기 위한 현장 가수분해에 적합한 유기주석 아미도 화합물의 형성에 관한 것이다.

[0113] 본원에 참조로 도입된 문헌(Hanssgen, D.; Puff, H.; Beckerman, N. *J. Organomet. Chem.* 1985, 293, 191)에

Entegris, EX1004, p. 163

보고된 방법 다음에 전구체인 tert-부틸 트리스(디에틸아미도))주석($^{t}BuSn(NEt_2)_3$, 이하 P-1)을 합성하였다. 테트라키스(디에틸아미도))주석 및 tBuLi 시약을 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다. 시약들을 무수 헥산(시그마-알드리치) 중 -78℃에서 화학량론적 양으로 반응시켰다. 침전된 리튬 아미드 염을 여과하여 제거하고, 생성물을 헥산으로 세척한 다음, 용매를 진공하에 제거하였다. 조 생성물을 진공하(95℃에서 약 0.3 Torr)에 증류시켰다.

[0114] 30mL 호박색 유리 바이알에 1.177g(3.0mmol)의 P-1을 칭량한 다음 무수 4-메틸2-펜탄올(3Å 분자체에서 24시간 건조) 15mL를 첨가하여 Ar 충전된 글로브 박스에서 용액을 제조하였다. 상기 바이알을 캡핑하고 진탕하였다. 이 스톡 용액을 코팅 전에 무수 4-메틸-2-펜탄을 2.85용적부 중 1용적부로 희석하였다.

[0115] 전구체인 이소프로필 트리스(디메틸아미도)주석($^{i}PrSn(NMe_2)_3$, 이하 P-2)을 불활성 대기하에 합성하고, 이어서 톨루엔에 용해시켜 레지스트 전구체 용액을 생성하였다. 아르곤 하에, 1L 헐랭크(Schlenk-adapted) 환저 플라스크에 $LiNMe_2$(81.75g, 1.6mol, 시그마-알드리치) 및 무수 헥산(700mL, 시그마-알드리치)을 충전하여 슬러리를 생성하였다. 큰 교반 바를 첨가하고, 용기를 밀봉하였다. 양의 아르곤 압력 하에서 첨가 깔때기에 주사기를 통해 $^{i}PrSnCl_3$(134.3g, 0.5mol, 젤레스트(Gelest))를 충전한 다음, 상기 반응 플라스크에 부착하였다. 상기 반응 플라스크를 -78℃로 냉각시키고, $^{i}PrSnCl_3$를 2시간 동안 적가하였다. 반응물을 교반하면서 밤새 실온으로 가온하였다. 상기 반응은 부산물 고체를 생성하였다. 고체가 침강한 후, 양의 아르곤 압력 하에 인라인 캐뉼러 필터를 통해 상기 고체를 여과하였다. 그 후, 용매를 진공하에 제거하고, 잔사를 감압(50 내지 52℃, 1.4mmHg) 하에 증류하여 담황색 액체(110g, 수율 75%)를 수득하였다. C_6D_6 용매 중의 증류물의 ^{1}H 및 ^{119}Sn NMR 스펙트럼을 Bruker DPX-400(400MHz, BBO 프로브) 분광계에 수집하였다. 관찰된 ^{1}H 공명(s, 2.82ppm, $-N(CH_3)_2$; d 1.26ppm, $-CH_3$; m, 1.60ppm, -CH)은 $^{i}PrSn(NMe_2)_3$에 대해 예측된 스펙트럼에 일치한다. -65.4ppm에서의 1차 ^{119}Sn 공명은 단일 주석 환경을 갖는 주생성물과 일치하고; 화학적 이동은 보고된 모노알킬 트리스(디알킬아미도)주석 화합물에 필적한다.

[0116] 30mL 호박색 유리 바이알에 0.662g(2.25mmol)의 P-2를 칭량하여 Ar 충전된 글로브 박스에서 용액을 제조하였다. 이어서, 15mL 용적의 무수 톨루엔(3Å 분자체에서 24시간 건조)을 첨가하여 스톡 용액(SOL-2)을 만들었다. 이어서, 상기 바이알을 캡핑하고 진탕하였다. 이 스톡 용액을 코팅 전에 무수 톨루엔 3용적부 중 1용적부로 희석하였다.

[0117] 실시예 2 - 현장 가수분해된 포토레지스트 코팅의 패터닝

[0118] 본 실시예는 실시예 1의 조성물 및 후속 EUV 패터닝에 의해 형성된 코팅의 성공적인 현장 가수분해를 입증한다.

[0119] 자연 옥사이드 표면을 갖는 실리콘 웨이퍼(직경 100mm) 상에 박막을 증착하였다. 상기 Si 웨이퍼를 상기 아미도 전구체의 증착 전에 헥사메틸디실라잔(HMDS) 증기 프라임으로 처리하였다. 4-메틸-2-펜탄올 중의 P-1 용액을 공기 중 1500rpm으로 기판 상에 스핀 코팅하고 100℃에서 2분 동안 공기 중 열판(hot plate) 상에서 베이킹시켜 잔류 용매 및 휘발성 가수분해 생성물을 증발시켰다. 코팅 및 베이킹 후의 필름 두께를 타원계(ellipsometry)를 통해 측정한 바 약 31nm였다.

[0120] 코팅된 기판을 극자외선 방사선(Lawrence Berkeley National Laboratory Micro Exposure Tool)에 노출시켰다. 13.5nm 파장의 방사선, 다이폴 조명 및 0.3 의 개구수(numerical aperture)를 이용하여 상기 웨이퍼 상에 34nm 피치로 17nm 라인의 패턴을 투사하였다. 이어서, 패턴화된 레지스트 및 기판을 170℃에서 2분 동안 공기 중 열판 상에서 노출 후 베이킹(PEB)시켰다. 이어서, 노출된 필름을 15초 동안 2-헵탄온에 침지시킨 후, 동일한 현상제로 추가 15초 동안 세정하여 네가티브 톤 이미지를 형성하였는데, 즉 상기 코팅의 비노출 부분을 제거하였다. 현상 후에 공기 중 150℃에서 최종 5분의 열판 베이킹을 수행하였다. 도 7은 2.6nm의 계산된 LWR을 갖는 56mJ/cm^2의 EUV 선량에서 4-메틸-2-펜탄올로부터의 P-1 캐스트(cast)로부터 제조된 34nm 피치의 16.7nm 레지스트 라인의 SEM 이미지를 나타낸다.

[0121] 위와 같이 동일한 코팅 및 베이킹 조건을 이용하여 톨루엔 중 P-2 용액으로부터 제2 필름을 캐스팅하였다. EUV 광을 이용하여 웨이퍼 상에 직경이 약 500㎛인 50개의 원형 패드의 선형 어레이를 투사하였다. 패드 노출 시간

Entegris, EX1004, p. 164

은 지수(exponential) 7% 단계를 이용하여 각각의 패드에 대한 전달된 EUV 선량이 1.38 내지 37.99mJ/cm^2이도록 조절하였다. 전술한 바와 같은 PEB, 현상 및 최종 베이킹 공정 후에, 상기 노출된 패드의 잔류 두께를 측정하기 위해 J. A. Woollam M-2000 분광 타원편광기를 사용하였다. 각 패드의 두께는 전달된 EUV 선량의 함수로서 도 8에 도시하였다. 상기 잔류 필름 두께가 전달된 선량 약 0mJ/cm^2에서 시작하여 최대(단위겔당 선량, D_g) 약 15.8mJ/cm^2에 도달하는 바와 같이, 생성된 커브는 노출 시에 발생되는 네가티브 톤 콘트라스트를 명확하게 예시한다.

[0122] 실시예 3 - 현장 가수분해된 코팅의 평가

[0123] 본 실시예는 Sn에 대한 가수분해성 결합을 갖는 전구체들에 대한 현장 가수분해 방법을 통한 실질적으로 완전한 가수분해의 증거를 제공한다.

[0124] 비교용으로, 방사선 민감성 코팅의 형성을 위해 이소프로필 주석 옥사이드 하이드록사이드를 준비하였다. 이소프로필주석 트리클로라이드($^{i}PrSnCl_3$, 젤레스트) 6.5g(24mmol)을 0.5M NaOH(수성) 150mL에 격렬히 교반하면서 신속하게 첨가하여 침전물을 즉시 생성시킴으로써 이소프로필주석 트리클로라이드의 고체 가수분해물을 제조하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 다음, No. 1 여과지(Whatman)를 통해 흡입 여과하였다. 보유된 고체를 탈이온수 약 25mL씩으로 3회 세척한 다음 진공(약 5 Torr) 하에 실온에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 분말의 원소 분석(18.04% C, 3.76% H, 1.38% Cl; Microanalysis, Inc.; Wilmington, DE)은 이소프로필 주석 트리클로라이드의 가수분해 시 클로라이드 이온이 상당량 제거됨을 나타내고 대략적인 가수분해물 실험식 $^{i}PrSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$(여기서, x는 약 1)(이하 P-3)를 나타냈다($C_3H_8O_2Sn$에 대한 계산치: 18.50% C, 4.14% H, 0.00% Cl).

[0125] 상기 건조된 분말을 2-부탄온에 약 0.25M의 총 Sn 농도로 용해시켜 고체 가수분해물 $^{i}PrSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$의 용액을 제조하였다. 앞서 기재한 바와 같이 P-2 1.47g(5.0mmol)을 4-메틸-2-펜탄올 10mL에 첨가하여 무수 4-메틸-2-펜탄올 중 P-2 용액을 제조하였다. 각각의 용액을 25mm × 25mm Si 웨이퍼 상에 스핀 코팅함으로써 박막을 캐스팅하였다. 상기 P-2 용액을 2000rpm으로 코팅하는 반면, P-3 용액을 1250rpm으로 코팅하였다. 코팅 후, 각 필름을 공기 중 150℃에서 2분 동안 베이킹시켰다. 알콜은 P-2와 반응하여 알콕사이드 리간드를 형성할 수 있고, 임의의 경우알콕사이드 리간드가 형성되면, 이것은 추가로 가수분해되어 상기 옥사이드 하이드록사이드 조성물을 형성하는 것으로 보인다.

[0126] 상기 두 개의 필름의 푸리에 변환 적외선(Fourier Transform Infrard, FTIR) 투과 스펙트럼을, 배경(background)으로 베어(bare) 기판을 이용하여 Nicolet 6700 분광계로 수집하였다. 상기 두 개의 필름에 대한 대표적인 스펙트럼(도 8)은 질적으로 매우 유사하여 두 경우 모두에서 P-2 용액으로부터의 아미도/알킬옥소 리간드의 실질적인 가수분해 및 제거, 및 상기 옥사이드 하이드록사이드의 증착을 시사한다. 특히, 2800 내지 3000cm^{-1} 및 1100 내지 1500cm^{-1}의 영역은 거의 동일하여 두 필름 사이의 유사한 CH_x 조성물 뿐만 아니라 실질적인 C-N 종의 부재를 나타낸다.

[0127] 실시예 4 - 테트라키스-디알킬아미도 또는 -tert-부톡소 주석 화합물을 이용한 가수분해성 전구체의 제조

[0128] 본 실시예는 방사선 민감성 코팅에서 금속에 대한 방사선 민감성 리간드의 화학량론 제어를 제공하기 위한 혼합된 가수분해성 전구체 화합물의 형성을 설명한다.

[0129] 실시예 1에 기재된 바와 같이 tert-부틸 트리스(디에틸아미도)주석을 합성하였다. 테트라키스(디메틸아미도))주석($Sn(NMe_2)_4$, FW = 295.01)을 시그마-알드리치로부터 구입하여 추가 정제없이 사용하였다.

[0130] 주석(V) tert-부톡사이드($Sn(O^tBu)_4$, FW = 411.16, 이하 P-5)를 본원에 참조로 도입된 문헌(Hampden-Smith et al., *Canadian Journal of Chemistry*, 1991, 69, 121)의 방법 다음에 제조하였고, 염화제1주석(152g/0.8mol) 및 펜탄(1L)을 자기 교반바가 장착된 오븐 건조된 3L 환저 플라스크에 첨가하여 질소로 퍼징시켰다. 질소 압력 입구를 갖는 1L 압력-등화 첨가 깔때기에 디에틸아민(402mL/3.9mol) 및 펜탄(600mL)을 충전한 다음 상기 플라스크에 부착시키고 이 플라스크를 빙욕에 잠기게 하였다. 이어서, 아민 용액을 적가하여 부드러운 환류가 유지되도록 하였다. 아민 첨가를 완료하면, 펜탄(50mL) 중의 2-메틸-2-프로판올(290g/3.9mol)을 상기 첨가 깔때기에

Entegris, EX1004, p. 165

첨가하여 상기 플라스크에 적가하였다. 18시간 동안 교반한 후, 상기 슬러리를 공기-비함유 프릿(fritted) 필터 플라스크에 옮기고, 침전된 염을 제거하였다. 감압에서 용매를 제거하고, 목표 화합물을 증류하였다(비점 = 60 내지 62℃, 1 Torr). ^{1}H NMR(C_6D_6): 1.45 ppm(s); ^{119}Sn NMR(C_6D_6): -371.4ppm(s).

[0131] P-1(^{t}BuSn(NEt_2)$_3$, 이하 S-1), P-4(Sn(NMe_2)$_4$, 이하 S-2) P-5(Sn($O^{t}Bu$)$_4$, 이하 S-3)의 스톡 용액을, 각각의 상응하는 화합물을 캐뉼라를 통해 무수 4-메틸-2-펜탄올(4Å 분자체에서 24시간 건조)을 함유하는 개별 플라스크에 옮겨 제조하였다. 이어서, 추가의 무수 4-메틸-2-펜탄올을 첨가하여 상기 용액을 0.25M(Sn)의 최종 농도로 희석하였다.

[0132] 이소프로판올/드라이아이스 빙욕에 잠겨 있고 250mL의 메탄올을 함유하는 환저 플라스크를 자기 교반 플레이트 상에서 교반하면서 41g의 P-1을 캐뉼라를 통해 상기 플라스크에 주입하여 추가의 스톡 용액 S-4를 제조하였다. ^{t}BuSn(NEt_2)$_3$ 분취량을 옮긴 후, 상기 혼합물을 함유하는 플라스크를 상기 빙욕에서 제거하고 실온에 도달하도록 하였다. 이어서, 상기 혼합물을 함유하는 플라스크를 회전 증발기에 부착된 수욕에서 50℃가 되게 하고, 용매 증발이 실질적으로 완료되고 점성의 황색 오일이 수득될 때까지 감압(10 mTorr)에서 용매를 제거하였다. 최종적으로, 상기 황색 오일을 4-메틸-2-펜탄올 1.0L에 용해시켰다. 생성된 용액은, 용매 증발 및 SnO_2로의 잔류 고체의 후속 열분해 후의 상기 용액의 잔류 질량을 기준으로, 0.097M(Sn)의 몰 농도를 갖는 것으로 측정되었다.

[0133] 스톡 용액 S-1과 S-2를 0.5:1 및 9:1의 용적비로 혼합함으로써 전구체 코팅 용액 CS-a, CS-b 및 CS-c를 제조하여, 상기 혼합물에서 0mole%(a), 10mole%(b) 및 20mole%(c)의 Sn 총 농도가 Sn(NM_2)$_4$로부터 유도된 코팅 용액을 생성하였다. 이어서, 상기 용액을 스핀 코팅 전에 4-메틸-2-펜탄올을 이용하여 0.070M(총 Sn)로 희석하였다. 예를 들어, 200mL의 CS-b를 제조하기 위해, Sn(NM_2)$_4$(S-2)로부터 제조된 스톡 용액 5.6mL를 ^{t}BuSn(NEt_2)$_3$(S-1)로부터 제조된 용액 50.4mL에 첨가하고, 격렬히 혼합하고, 무수 4-메틸-2-펜탄올을 이용하여 총 용적 200mL로 희석하였다. 전구체 코팅 용액, 농도 및 조성물의 요약을 표 2에 제시하였다.

[0134] 스톡 용액 S-4와 스톡 용액 S-2 및 S-3을 적절한 용적비로 혼합함으로써 전구체 코팅 용액 CS-e 내지 CS-h를 제조하여, 10mole% 및 20mole%의 Sn 총 농도가 Sn(NM_2)$_4$로부터(각각 CS-e 및 CS-f에 해당) 및 Sn($O^{t}Bu$)$_4$로부터(각각 CS-g 및 CS-h에 해당) 유도되도록 하고, 무수 4-메틸-2-펜탄올을 이용하여 희석하였다. 스톡 용액 S-4를 무수 4-메틸-2-펜탄올을 이용하여 Sn 최종 농도 0.042M로 직접 희석하여 전구체 코팅 용액 CS-d를 제조하였다. 일례로서, 72.6mL의 S-4와 7.04mL의 S-3을 혼합하고 무수 4-메틸-2-펜탄올을 이용하여 총 용적 200mL로 희석하여 200mL의 전구체 코팅 용액 CS-e를 제조하였다.

표 2

[0135]

전구체 코팅 용액	^{t}Bu-Sn 스톡 용액	총 농도 [Sn] (M)	Sn(NMe_2)$_4$로부터의 Sn mol%	Sn($O^{t}Bu$)$_4$로부터의 Sn mol%
a	1	0.078	0	0
b	1	0.078	10	0
c	1	0.078	20	0
d	4	0.042	0	0
e	4	0.044	10	0
f	4	0.044	20	0
g	4	0.044	0	10
h	4	0.044	0	20

[0136] 예비가수분해된 t-부틸 주석 옥사이드 하이드록사이드 가수분해물을 함유하는 메탄올 용액을 예비가수분해된 i-프로필 주석 옥사이드 하이드록사이드 가수분해물의 4-메틸-2-펜탄올 용액과 혼합하고, 생성된 혼합물을 '839 출원에 기재된 바와 같이 순수 용매를 이용하여 0.03M(Sn)로 희석하여 전구체 코팅 용액 CS-i를 제조하였다. 생

Entegris, EX1004, p. 166

성된 용액은 $^{i}PrSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$ 가수분해물과 $^{t}BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$ 가수분해물의 블랜드로서 특정화되고, 여기서 $^{t}BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$ 부분은 Sn의 총 몰을 기준으로 40%이다.

[0137] 실시예 5 - 선택된 정도의 방사선 민감성 리간드를 갖는 조작된 코팅을 이용한 패터닝

[0138] 본 실시예는 실시예 4에 기재된 바와 같이 제조된 코팅 용액에 의해 형성된 코팅의 패터닝에 의한 결과로서 보다 낮은 방사선 선량에 의한 개선된 패터닝을 증명한다.

[0139] $^{t}BuSn(NEt_2)_3$으로부터 제조된, 일부 코팅 용액의 경우에는 $Sn(NMe_2)_4$ 또는 $Sn(O^{t}Bu)_4$로부터 제조된 실시예 4로부터의 전구체 코팅 용액으로부터 tert-부틸 주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트 필름을 증착하였다. EUV 콘트라스트 커브에 대한 박막을 자연 옥사이드 표면을 갖는 실리콘 웨이퍼(직경 100mm) 상에 증착시켰다. 증착 전에 상기 Si 웨이퍼를 헥사메틸디실라잔(HMDS) 증기 프라임으로 처리하였다. $^{t}BuSn(NEt_2)_3$으로부터 표 1의 사양에 따라 제조된 전구체 코팅 용액 CS-a, CS-b 및 CS-c(0.070M Sn)와 0mole%, 10mole% 및 20mole%의 $Sn(NMe_2)_4$를 공기 중에 1500rpm으로 상기 Si 기판에 스핀 코팅하고, 100℃에서 2분 동안 공기 중 열판 상에서 베이킹시켜 잔류 용매 및 휘발성 가수분해 생성물을 제거하였다. 코팅 및 베이킹 후의 필름 두께를 타원계(ellipsometry)를 통해 측정한 바 약 25 내지 28nm였다.

[0140] 직경이 약 500㎛인 50개의 원형 패드의 선형 어레이를 Lawrence Berkeley National Laboratory Micro Exposure Tool을 이용하여 EUV광으로 각각의 웨이퍼 상에 노출시켰다. 패드 노출 시간은 지수(exponential) 7% 단계를 이용하여 각각의 패드에 대해 전달된 EUV 선량이 1.38 내지 37.99mJ/cm^{2}이도록 조절하였다. 노출 후, 웨이퍼를 170℃에서 2분 동안 공기 중 열판 상에서 노출 후 베이킹(PEB)시켰다. 이어서, 노출된 필름을 15초 동안 2-헵탄온에 침지시킨 후, 동일한 현상제로 추가 15초 동안 세정하여 네가티브 톤 이미지를 형성하였는데, 즉 상기 코팅의 비노출 부분을 제거하였다. 현상 후 공기 중 150℃에서 최종 5분의 열판 베이킹을 수행하였다. 상기 노출된 패드의 잔류 두께를 측정하기 위해 J. A. Woollam M-2000 분광 타원편광기를 사용하였다. 측정한 두께를 측정된 최대 레지스트 두께에 대해 정규화하고 노출 선량의 로그(log)에 대해 플롯팅하여 일련의 노출 후 베이킹 온도에서 각 레지스트에 대한 특성 커브를 생성하였다. 도 10을 참조한다. 정규화된 두께 대 로그 선량 커브의 최대 기울기는 포토레지스트 콘트라스트(γ)로서 정의되고, 이 점을 통해 그려진 탄젠트 라인이 1과 동일한 선량값은 단위겔당 선량(D_g)으로 정의된다. 이러한 방식으로, 포토레지스트 특성화에 사용되는 일반적인 파라미터는 문헌(Mack, C. *Fundamental Principles of Optical Lithography*, John Wiley & Sons, Chichester, U.K; pp 271-272, 2007)에 따라 근사화될 수 있다.

[0141] 각각의 레지스트 필름에 대한 잔류 패드 두께가 약 0에서 시작하여 최대 D_g에 근접하여 도달하는 바와 같이, 생성된 커브들은 노출 시 발생되는 네가티브 톤 콘트라스트를 명확하게 예시한다. $Sn(NMe_2)_4$에 상응하는 전구체 코팅 용액에서 Sn의 몰 분율이 0(D_g = 13.8mJ/cm^2)에서 10%(D_g = 10.6mJ/cm^2)로, 최종적으로 20%(Dg = 5.8mJ/cm^2)로 증가하므로, 현상 속도 변화를 개시하는데 필요한 선량은 감소하는 것으로 명확히 관찰된다.

[0142] EUV 스캐너, 및 전구체 코팅 용액 CS-d, CS-e 및 CS-f로부터 캐스팅된 tert-부틸 주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트 필름을 사용하여 고해상도 라인-간격 패턴을 유사하게 인쇄하였다. 자연 옥사이드 표면을 갖는 실리콘 웨이퍼(직경 300mm)를 추가의 표면 처리 없이 기판으로 사용하였다. 위에 기재한 바와 같이 $^{t}BuSn(NEt_2)_3$으로부터 제조되고 0mole%, 10mole% 또는 20mole%의 Sn 총 농도가 $Sn(NMe_2)_4$ 또는 $Sn(O^{t}Bu)_4$로부터 유도된 전구체 코팅 용액 CS-d 내지 CS-h 뿐만 아니라 CS-i를 공기 중에서 1000rpm 또는 1500rpm으로 Si 기판 상에 스핀-코팅하고, 100℃에서 2분 동안 공기 중 열판 상에서 베이킹시켰다.

[0143] 상기 코팅된 기판은 다이폴 60x 조명 및 0.33의 개구수(numerical aperture)를 갖는 NXE:3300B EUV 스캐너를 사용하여 극자외선 방사선에 노출시켰다. 2분 후 상기 코팅된 웨이퍼 상에 34nm 피치로 17nm 라인 패턴을 투사하고 100℃에서 적용 후 베이킹(post-apply bake, PAB)시켰다. 이어서, 노출된 레지스트 필름 및 기판을 170℃에서 2분 동안 공기 중 열판 상에서 PEB시켰다. 이어서, 노출된 필름을 2-헵탄온에서 15초 동안 현상한 다음, 동일한 현상제로 추가 15초 동안 세정하여 네가티브 톤 이미지를 형성하였는데, 즉 상기 코팅의 비노출 부분을 제거하였다. 현상 후에 공기 중 150℃에서 최종 5분의 열판 베이킹을 수행하였다. 도 11은 tert-부틸 주석 옥사

Entegris, EX1004, p. 167

이드 하이드록사이드 레지스트 필름으로부터 현상된 생성된 레지스트 라인의 SEM 이미지를 나타낸다. $^{t}BuSn(NEt_2)_3$(CS-d), 및 10mole% 또는 20mole%의 Sn 총 농도가 $Sn(NMe_2)_4$로부터(각각 CS-e 및 CS-f에 해당) 또는 $Sn(O^{t}Bu)_4$로부터(각각 CS-g 및 CS-h에 해당) 제조된 전구체 코팅 용액으로부터의 각 필름 캐스트에 대한 이미지 선량, 임계적 치수 및 선폭 거칠기를 보여준다. 다시, 상기 전구체 코팅 용액에 첨가된 SnX_4 부분이 증가함에 따라 이미징 선량이 감소되는 것으로 관찰된다. 16nm의 임계 치수를 달성하기에 필요한 이미징 선량을 전구체 코팅 용액 d 내지 i로부터 캐스팅된 각 필름의 계산된 LWR에 대해 플롯팅하고 도 12에 나타냈다. 의미있게도, 선폭 거칠기(LWR)의 부수적인 증가없이 CS-i에 비해 CS-e 및 CS-f로부터 캐스팅된 필름의 경우 필요한 이미징 선량이 30% 이상 감소되었고, 이것은 예비가수분해된 혼합된 알킬 리간드 재재에 걸친 중요한 개선 및 패터닝 선량과 LWR 사이의 공통으로 관찰된 역관계(inverse relationship)의 (선량 범위에 걸친) 중요한 우회임을 가리킨다.

[0144] 실시예 6

[0145] tert-부틸 및 메틸 방사선 민감성 리간드 혼합물로 제조된 코팅에 대한 패터닝 성능을 평가한다.

[0146] 구체적으로, $^{t}BuSnX_3$ 및 $MeSnX_3$ 화합물을 포함하는 전구체 용액의 현장 가수분해를 통해 제조된 $^{t}BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$와 $MeSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$의 혼합물을 포함하는 유기 주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트 필름의 맥락에서 전구체 용액 제조, 필름 코팅 및 리소그래픽 성능을 조사하였다.

[0147] $MeSn(O^{t}Bu)_3$(FW = 353.1, 이하 P-6)를 $MeSnCl_3$(젤레스트)으로부터 다음과 같이 합성하였다. 첨가 깔때기 및 자기 교반바를 장착한 오븐 건조된 RBF에 펜탄 중 0.8M $MeSnCl_3$를 충전하였다. 방욕으로 냉각시키는 동안, 펜탄 중의 디에틸아민 4몰 당량(5.5M)을 상기 첨가 깔때기를 통해 적가하였다. 첨가가 완료되면, 펜탄에 3.25:1(용적)로 혼합된 4몰 당량의 tert-부틸 알콜을 첨가하고, 이 용액을 실온에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 여과하고 휘발물질을 진공하에 제거하여 생성물을 경유(light oil)로서 분리하였다. 이어서, 생성물을 55 내지 60℃, 약 0.1 Torr에서 증류하였다.

[0148] 무수 4-메틸-2-펜탄올에 P-6을 용해시켜 스톡 용액을 제조하였다. 위의 용액S-4와 동일한 방법으로 $MeSn(O^{t}Bu)_3$ 용액을 4-메틸-2-펜탄올 중의 $^{t}BuSn(NEt_2)_3$으로부터 제조된 제2 스톡 용액과 다양한 용적비로 혼합하고 동일 용매로 희석하여 0.05M의 총 Sn 농도를 달성하였다. 이 방법으로 일련의 전구체 용액을 $MeSn(O^{t}Bu)_3$으로서 첨가된 총 알킬-Sn 농도가 0 내지 60mole%의 범위이도록 제조하였다. 이들 전구체 용액을 100nm Si 기판 상에 코팅하고, 100℃에서 베이킹시킨 다음, 전술한 바와 같이 콘트라스트 어레이를 생성하는 다양한 선량의 EUV 방사선에 노출시켰다.

[0149] 노출 후 코팅된 웨이퍼를 공기 중에 170℃에서 베이킹시키고, 2-헵탄온에서 15초 동안 현상하고, 동일한 용매를 함유하는 세척 병으로 15초 동안 세정한 다음, N_2 하에 건조시키고 공기 중에 150℃에서 5분 동안 베이킹시켰다. 각 노출 패드의 잔류 두께를 측정하고 선량의 함수로서 플롯팅하여 도 13에 나타냈다. 추출된 레지스트 매트릭스(실시예 5 참조)를 표 3으로 작성하였다. 도 13으로부터 전구체 용액 중의 $MeSn(O^{t}Bu)_3$의 mole%가 증가함에 따라 D_g가 현저히 감소되는 반면, 콘트라스트는 비교적 낮은 값의 D_g에서조차 높게 유지되는 것으로 관찰된다. 중요하게도, 잔류 두께 $<<D_g$는 0 근처에서 일관되는데, 이것은 레지스트가 비노출 영역에서 최소 잔류물(scum)로 클리어(clear)되는 것을 가리킨다.

Entegris, EX1004, p. 168

표 3

$MeSn(O^tBu)_3$ mol%	D_g (mJ/cm^2)	γ 콘트라스트
0	16.1	13.8
10	14.1	14.8
20	11.6	15.6
40	7.3	12.7
60	2.3	9.4

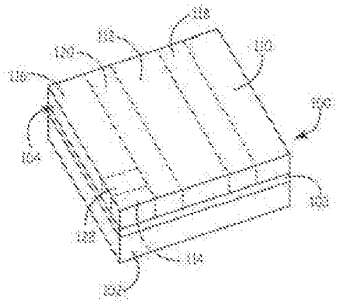
[0150]

[0151] 13.5nm 파장, 다이폴 조명 및 0.3의 개구수(numerical aperture)를 이용한 Lawrence Berkeley National Laboratory Micro Exposure Tool을 이용하여 유사하게 처리된 웨이퍼 상에 36nm 피치로 18nm 라인 패턴을 노출시켰다. SEM으로 측정하고 이미징 선량(imaging dose)에 대해 플롯팅한 선폭(CD)을 도 14에 나타냈다. 다시, 주어진 선폭을 달성하기 위해 필요한 이미징 선량이 $MeSn(O^tBu)_3$의 몰 분율이 증가함에 따라 크게 감소되는 것으로 밝혀졌다. 동일한 웨이퍼로부터의 대표적인 SEM 이미지를 a) 20%, b) 40% 및 c) 60%의 P-6을 함유하는 전구체 용액에 대해 도 15에 도시하였다.

[0152] 상기 양태들은 예시적인 것이며 제한적인 것이 아니다. 추가 양태들이 특허청구범위 내에 있다. 또한, 본 발명을 특정 양태를 참조하여 설명하였지만 당업계의 기술자는 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않고 본 발명을 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 상기 참고문헌들의 임의의 통합이 제한되어, 본원의 명시적 개시와 대조되는 주제는 통합되지 않는다. 구체적인 구조, 조성물 및/또는 방법이 본원에서 구성요소, 요소, 성분 또는 다른 파티션(partition)과 함께 설명되는 정도로, 본원 개시 내용은, 달리 구체적으로 나타내지 않는 한, 본원 기재에서 제안된 바와 같이 본 발명의 기본 특성을 변경시키지 않는 추가의 특정을 포함할 수 있는 특정 양태; 특정 구성요소, 요소, 성분, 다른 파티션 또는 이의 조합을 포함하는 양태들 뿐만 아니라 이러한 특정 구성요소, 성분 또는 다른 파티션 또는 이의 조합으로 필수적으로 이루어진 양태들을 보호하는 것으로 이해한다.

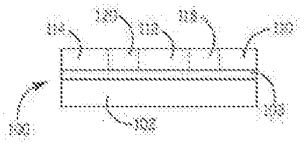
도면

도면1

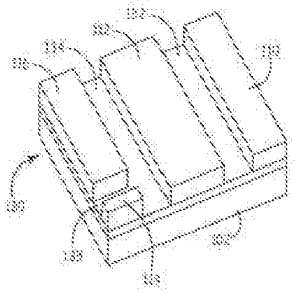


Entegris, EX1004, p. 169

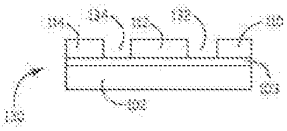
도면2



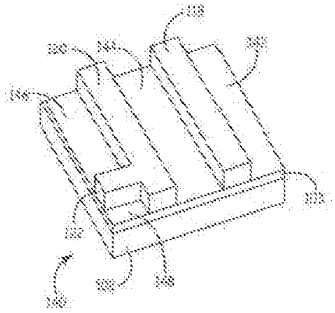
도면3



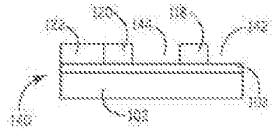
도면4



도면5

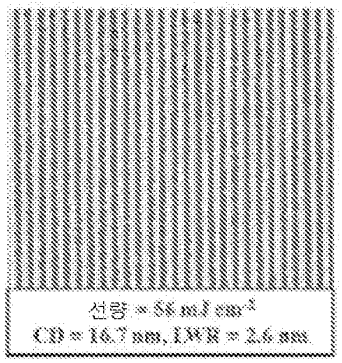


도면6

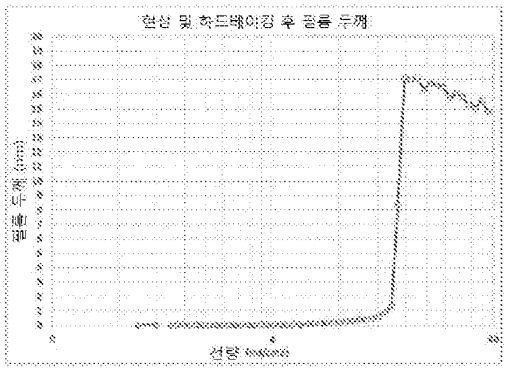


Entegris, EX1004, p. 170

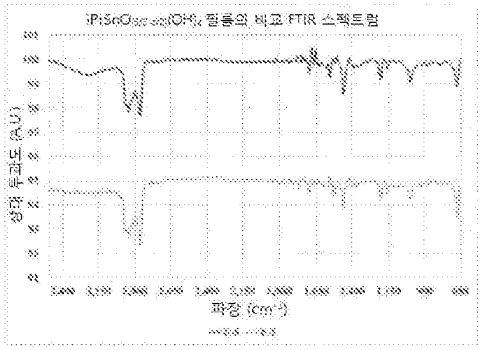
도면7



도면8

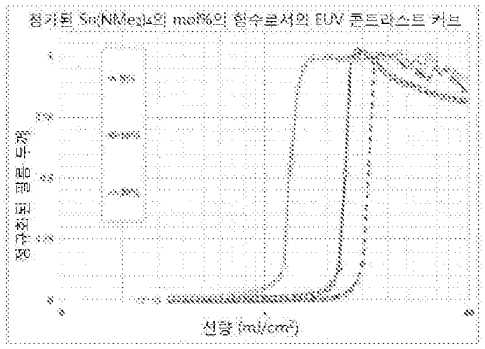


도면9

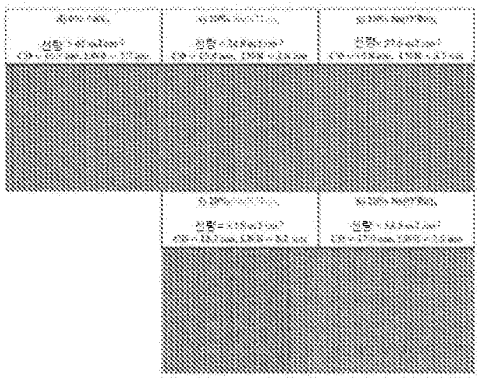


Entegris, EX1004, p. 171

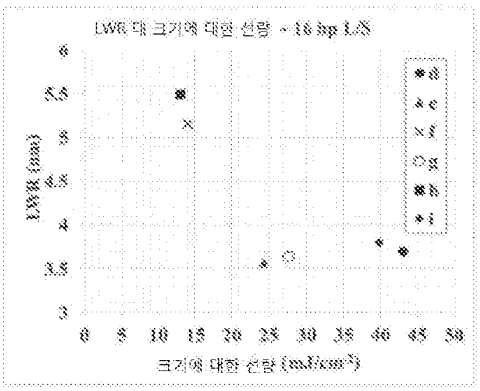
도면10



도면11

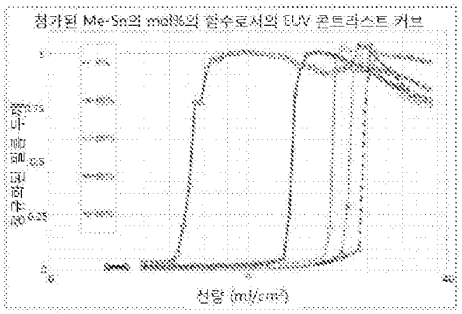


도면12

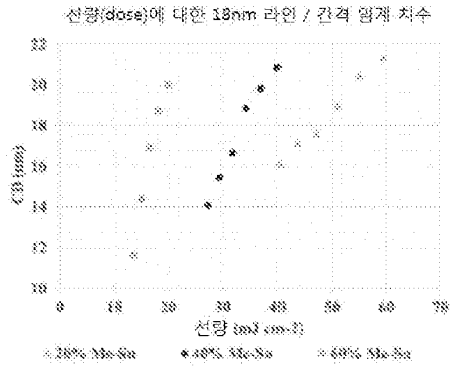


Entegris, EX1004, p. 172

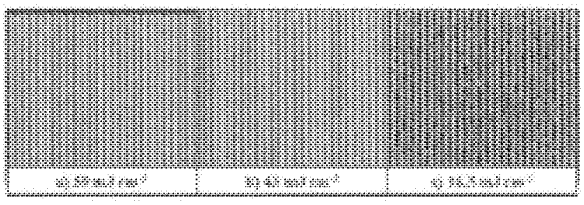
도면13



도면14



도면15



Entegris, EX1004, p. 173

Espacenet

Bibliographic data: WO2017164018 (A1) — 2017-09-28

ACTIVE RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, METHOD FOR PURIFYING ACTIVE RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING ACTIVE RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, PATTERN-FORMING METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE

Inventor(s): TSUBAKI HIDEAKI [JP]; NIHASHI WATARU [JP] ± (椿　英明, ; 二橋　亘)

Applicant(s): FUJIFILM CORP [JP] ± (富士フイルム株式会社)

Classification: **- international:** *G03F7/004; G03F7/20; G03F7/26*
- cooperative: G03F7/004 (KR); G03F7/0042 (EP); G03F7/0043 (EP); G03F7/0044 (US); G03F7/16 (EP); G03F7/162 (US); G03F7/168 (US); G03F7/2006 (US); G03F7/26 (KR); G03F7/325 (US); G03F7/38 (US); G03F7/40 (US)

Application number: WO2017JP10295 20170315 Global Dossier

Priority number(s): JP20160060953 20160324

Also published as: EP3435159 (A1) EP3435159 (A4) JPWO2017164018 (A1) KR20180113215 (A) TW201734640 (A) US2019018317 (A1) less

Abstract of WO2017164018 (A1)

Provided is an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition capable of forming a pattern exhibiting excellent resolution and few residual defects. The active ray-sensitive or radiation-sensitive composition, and an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition obtained from the method for purifying an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition and the method for producing an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition contain a ligand and a cation that has a metal atom, and the sodium content, the magnesium content, and the iron content thereof each constitute 50 mass ppm or less relative to the total solid content of the active ray-sensitive or radiation-sensitive composition. The pattern-forming method includes the method for producing or method for purifying the active ray-sensitive or radiation-sensitive composition. The method for producing the electronic device includes the pattern-forming method.

(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
2017 年 9 月 28 日(28.09.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/164018 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010295

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 15 日(15.03.2017)

(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 2016-060953 2016 年 3 月 24 日(24.03.2016) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 椿　英明(**TSUBAKI Hideaki**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 二橋　亘(**NIHASHI Wataru**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４００００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 中島　順子, 外(**NAKASHIMA Junko** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地　ＦＦＴＰ　Ｍ０棟６Ｆ Kanagawa (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) Title: ACTIVE RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, METHOD FOR PURIFYING ACTIVE RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING ACTIVE RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, PATTERN-FORMING METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称 : 感活性光線性又は感放射線性組成物、感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法

(57) Abstract: Provided is an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition capable of forming a pattern exhibiting excellent resolution and few residual defects. The active ray-sensitive or radiation-sensitive composition, and an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition obtained from the method for purifying an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition and the method for producing an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition contain a ligand and a cation that has a metal atom, and the sodium content, the magnesium content, and the iron content thereof each constitute 50 mass ppm or less relative to the total solid content of the active ray-sensitive or radiation-sensitive composition. The pattern-forming method includes the method for producing or method for purifying the active ray-sensitive or radiation-sensitive composition. The method for producing the electronic device includes the pattern-forming method.

(57) 要約: 解像性に優れ、かつ残渣欠陥が少ないパターンを形成することができる感活性光線性又は感放射線性組成物を提供する。感活性光線性又は感放射線性組成物、感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法、および、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法により得られる感活性光線性又は感放射線性組成物は、金属原子を有するカチオン及び配位子を含有し、ナトリウムの含有率、マグネシウムの含有率、及び鉄の含有率が、それぞれ感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下である。パターン形成方法は、感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法又は製造方法を含む。電子デバイスの製造方法は、上記パターン形成方法を含む。

WO 2017/164018 A1

明　細　書

発明の名称 ：

感活性光線性又は感放射線性組成物、感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性組成物、感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法に関する。

より詳細には、本発明は、ＩＣ（Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　Ｃｉｒｃｕｉｔ、集積回路）等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにはその他のフォトアプリケーションのリソグラフィー工程に使用することができる感活性光線性又は感放射線性組成物、感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ及びＬＳＩ（Ｌａｒｇｅ　Ｓｃａｌｅ　Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　ｃｉｒｃｕｉｔ、大規模集積回路）などの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、レジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。

集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域又はクオーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もｇ線からｉ線に、更にエキシマレーザー光（ＫｒＦ又はＡｒＦ）に、というように短波長化の傾向が見られる。更には、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線（ＥＢ、Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｂｅａｍ）、Ｘ線、あるいは極紫外線（ＥＵＶ、Ｅｘｔｒｅｍｅ　Ｕｌｔｒａ　Ｖｉｏｌｅｔ）を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

このような状況のもと、レジスト組成物として、種々の構成が提案されており、例えば、特許文献１には、水と、金属亜酸化物カチオンと、多原子無機陰イオンと、過酸化物基を含む配位子とを含むレジスト組成物を用いてパターンを形成する技術が記載されている。また、特許文献２には、金属カチオンと、有機系配位子と、有機溶剤とを含むレジスト組成物を用いてパターンを形成する技術が記載されている。

一方、特許文献３には、レジスト組成物の製造装置を洗浄液で洗浄し、製造装置から取り出した洗浄液中に含まれる金属成分の濃度を一定量以下となるまで洗浄する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１１－２５３１８５号公報

特許文献2：米国特許出願公開第２０１５／００５６５４２号明細書

特許文献3：特開２０１５－１９７６４６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献１～３に記載された技術では、特に、超微細（たとえば、線幅２０ｎｍ以下）のパターンの形成において、レジスト組成物中に、化学的又は物理的に特性の異なる異物が少しでも残存すると、パターンの解像性の悪化、及び残渣欠陥の発生が生じる。

そこで、本発明は、特に、超微細（たとえば、線幅２０ｎｍ以下）のパターン形成において、解像性に優れ、かつ残渣欠陥が少ないパターンを形成することができる感活性光線性又は感放射線性組成物、感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法又は製造方法を含むパターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法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、鋭意検討し、下記の手段により、上記課題を解決できることを見出した。

[0006] ＜１＞

金属原子を有するカチオン及び配位子を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物であって、

ナトリウムの含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

マグネシウムの含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

鉄の含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下である、

感活性光線性又は感放射線性組成物。

＜２＞

上記感活性光線性又は感放射線性組成物が、金属原子の亜酸化物カチオン、カウンターアニオン、過酸化物系配位子、及び水を含有する、＜１＞に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

＜３＞

上記感活性光線性又は感放射線性組成物が、金属原子を有するカチオン、有機系配位子、及び有機溶剤を含有する、＜１＞に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

＜４＞

上記金属原子がハフニウム、ジルコニウム、及びスズから選ばれる少なくとも１種である＜１＞～＜３＞のいずれか一つに記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

＜５＞

上記金属原子がハフニウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも１種である＜１＞～＜３＞のいずれか一つに記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

＜６＞

上記金属原子がスズである＜１＞～＜３＞のいずれか一つに記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

＜７＞

金属原子を有するカチオン及び配位子を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物を、

ナトリウムの含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

マグネシウムの含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

鉄の含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

になるまで精製する工程を含む感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法。

＜８＞

上記精製が、水又は有機溶剤を用いて上記感活性光線性又は感放射線性組成物を再結晶することにより行われる＜７＞に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法。

＜９＞

上記水又は有機溶剤は、

ナトリウムの含有率が、上記水又は有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

マグネシウムの含有率が、上記水又は有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

鉄の含有率が、上記水又は有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下である、＜８＞に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法。

＜１０＞

誘導結合プラズマ質量分析法を用いて上記感活性光線性又は感放射線性組

成物中のナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率を測定する工程を含む＜７＞～＜９＞のいずれか一つに記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法。

＜１１＞

金属原子を有するカチオン及び配位子を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法であって、

ナトリウムの含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

マグネシウムの含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

鉄の含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

となる精製により得られた材料を用いて感活性光線性又は感放射線性組成物を調製する工程を有する感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法。

＜１２＞

上記精製が、水又は有機溶剤を用いて上記材料を再結晶することにより行われる＜１１＞に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法。

＜１３＞

上記水又は有機溶剤は、

ナトリウムの含有率が、上記水又は有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

マグネシウムの含有率が、上記水又は有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

鉄の含有率が、上記水又は有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下である、＜１２＞に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法。

＜１４＞

誘導結合プラズマ質量分析法を用いて上記感活性光線性又は感放射線性組成物中のナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率を測定する工程を含む

＜１１＞～＜１３＞のいずれか一つに記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法。

＜１５＞

＜７＞～＜１０＞のいずれか一つに記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法、又は＜１１＞～＜１４＞のいずれか一つに記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法を含むパターン形成方法。

＜１６＞

＜１５＞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。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、特に、超微細（たとえば、線幅２０ｎｍ以下）のパターンの形成において、解像性に優れ、かつ残渣欠陥が少ないパターンを形成することができる感活性光線性又は感放射線性組成物、感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法又は製造方法を含むパターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

尚、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないもののみではなく、置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、Ｘ線、電子線等を意味する。本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、Ｘ線、極紫外線などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光

に含める。

本明細書では、「（メタ）アクリル系モノマー」とは、「CH_2＝CH－CO－」又は「CH_2＝C（CH_3）－CO－」の構造を有するモノマーの少なくとも１種を意味する。同様に「（メタ）アクリレート」及び「（メタ）アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも１種」並びに「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも１種」を意味する。

[0009] ［感活性光線性又は感放射線性組成物］

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、金属原子を有するカチオン及び配位子を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物であって、

ナトリウムの含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

マグネシウムの含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

鉄の含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下である、

感活性光線性又は感放射線性組成物である。

[0010] 本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、好ましくはレジスト組成物である。

本発明における感放射線性又は感活性光線性組成物は、電子線又は極紫外線露光用であることが好ましく、極紫外線露光用であることがより好ましい。

[0011] 本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、下記（Ａ）又は（Ｂ）のいずれかの態様の感活性光線性又は感放射線性組成物であることが好ましい。

（Ａ） 金属原子の亜酸化物カチオン（ａ１）、カウンターアニオン（ａ２）、過酸化物系配位子（ａ３）、及び水（ａ４）を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物。

（Ｂ）　金属原子を有するカチオン（ｂ１）、有機系配位子（ｂ２）、及び有機溶剤（ｂ３）を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物。

上記（Ａ）の態様の感活性光線性又は感放射線性組成物を、「感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）」ともいう。

上記（Ｂ）の態様の感活性光線性又は感放射線性組成物を、「感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｂ）」ともいう。

[0012] {感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）}

（Ａ）の態様の感活性光線性又は感放射線性組成物について説明する。

[0013] ＜金属原子の亜酸化物カチオン（ａ１）＞

感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）に含まれる金属原子の亜酸化物カチオン（金属亜酸化物カチオン）（ａ１）としては、例えばVO^{+2}、SbO^{+}、ReO_3^{+}、TiO^{+2}、TaO^{+3}、TaO_2^{+}、YO^{+}、NbO^{+2}、MoO^{+2}、WO^{+4}、WO_2^{+2}、AlO^{+}、GaO^{+}、CrO^{+}、FeO^{+}、BiO^{+}、LaO^{+}、CeO^{+}、PrO^{+}、NdO^{+}、PmO^{+}、SmO^{+}、EuO^{+}、GdO^{+}、TbO^{+}、DyO^{+}、HoO^{+}、ErO^{+}、TmO^{+}、YbO^{+}、LuO^{+}、$TiO_y(OH)_z^{(4-2y-z)+}$、$TaO_y(OH)_z^{(5-2y-z)+}$、$YO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$NbO_y(OH)_z^{(4-2y-z)+}$、$MoO_y(OH)_z^{(4-2y-z)+}$、$WO_y(OH)_z^{(6-2y-z)+}$、$AlO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$GaO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$Zn(OH)^{+}$、$CrO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$FeO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$BiO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$LaO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$CeO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$PrO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$NbO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$PmO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$SmO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$EuO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$GdO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$TbO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$DyO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$HoO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$ErO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$TmO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$YbO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、$LuO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$、ZrO^{+2}、$ZrOOH^{+}$、$Zr(OH)_2^{+2}$、$Zr(OH)_3^{+}$、HfO^{+2}、$HfOOH^{+}$、$Hf(OH)_2^{+2}$、$Hf(OH)_3^{+}$、またはこれらの組合せを

用いることができる。パラメーターｙおよびｚは、イオンが金属原子の特定の酸化状態に基づいて正電荷を有するように選択することができる。

好ましい金属亜酸化物カチオンとしては、ハフニウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも１種を有する金属亜酸化物カチオンであることが好ましく、ハフニウムを有する金属亜酸化物カチオンであることがより好ましく、例えばZrO^{+2}、$ZrOOH^{+}$、$Zr(OH)_2^{+2}$、$Zr(OH)_3^{+}$、HfO^{+2}、$HfOOH^{+}$、$Hf(OH)_2^{+2}$、$Hf(OH)_3^{+}$、これらの組合せ、および／または他の金属亜酸化物カチオンとの組合せが挙げられる。

[0014] また、感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）には、更に、金属カチオン、例えばハフニウム（Hf^{+4}）、チタン（Ti^{+4}）、ジルコニウム（Zr^{+4}）、セリウム（Ce^{+4}）、スズ（Sn^{+4}）、タンタル（Ta^{+5}）、ニオブ（Nb^{+4}）、イットリウム（Y^{+3}）、モリブデン（Mo^{+6}）、タングステン（W^{+6}）、アルミニウム（Al^{+3}）、ガリウム（Ga^{+3}）、亜鉛（Zn^{+2}）、クローム（Cr^{+3}）、鉄（Fe^{+3}）、ビスマス（Bi^{+3}）、スカンジウム（Sc^{+3}）、バナジウム（V^{+4}）、マンガン（Mn^{+2}、Mn^{+3}、Mn^{+4}）、コバルト（Co^{+2}、Co^{+3}）、ニッケル（Ni^{+2}、Ni^{+3}）、インジウム（In^{+3}）、アンチモン（Sb^{+5}）、イリジウム（Ir^{+3}、Ir^{+4}）、白金（Pt^{+2}、Pt^{+4}）、ランタン（La^{+3}）、プラセオジム（Pr^{+3}）、ネオジム（Nd^{+3}）、プロメチウム（Pm^{+3}）、サマリウム（Sm^{+3}）、ユーロピウム（Eu^{+3}）、ガドリニウム（Gd^{+3}）、テルビウム（Tb^{+3}）、ジスプロシウム（Dy^{+3}）、ホルミウム（Ho^{+3}）、エルビウム（Eb^{+3}）、ツリウム（Tm^{+3}）、イッテルビウム（Yb^{+3}）、ルテチウム（Lu^{+3}）、またはこれらの組合せを含むことができる。

[0015] 感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）における金属亜酸化物カチオン（ａ１）の含有率は、０．０１ｍｏｌ／Ｌ以上１．４ｍｏｌ／Ｌ以下であることが好ましく、０．０５ｍｏｌ／Ｌ以上１．２ｍｏｌ／Ｌ以下であることがより好ましく、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上１．０ｍｏｌ／Ｌ以下であることが更に好ましい。

[0016] 金属亜酸化物カチオン（ａ１）は、ハロゲン塩（例えばフッ化物、臭化物、ヨウ化物、又はこれらの組み合わせ）などの塩の形態で用いることができる。

[0017] ＜カウンターアニオン（ａ２）＞

感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）に含まれるカウンターアニオン（ａ２）としては、例えば、無機陰イオンでも有機陰イオンでもよい。具体例としては、水酸化物イオン、ハロゲン陰イオン（例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）、置換または無置換のアルキルカルボン酸イオン（例えば、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン等）、置換または無置換のアリールカルボン酸イオン（例えば、安息香酸イオン等）、置換もしくは無置換のアルキルスルホン酸イオン（例えば、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等）、置換もしくは無置換のアリールスルホン酸イオン（例えばパラ－トルエンスルホン酸イオン、パラ－クロロベンゼンスルホン酸イオン等）、アリールジスルホン酸イオン（例えば１，３－ベンゼンジスルホン酸イオン、１，５－ナフタレンジスルホン酸イオン、２，６－ナフタレンジスルホン酸イオン等）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン等）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラアリールホウ酸イオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸イオン（$B^-(C_6F_5)_4$）、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ピクリン酸イオン、アミドイオン（アシル基又はスルホニル基で置換されたアミドを含む）、メチドイオン（アシル基又はスルホニル基で置換されたメチドを含む）が挙げられる。

好ましくは、酸素原子を有するカウンターアニオンであり、更に好ましくは、硫酸イオンである。

感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）において、カウンターアニオン（ａ２）の含有率は、モル基準で金属亜酸化物カチオンの含有率の０．５倍以上２．０倍以下であることが好ましく、０．７５倍以上１．５倍以下であ

ることがより好ましく、０．８倍以上１．３倍以下であることが更に好ましい。

[0018] また、感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）は酸素系である多原子陰イオンを含んでもよい。最終的な無機酸化物の形成を通じて、酸素系多原子陰イオンを最終の固体材料内の酸化物中に持ち込み得る。陽イオンの場合と同様にこれら陰イオンの性質はｐＨに左右され得る。酸素系多原子陰イオンには、例えばSO_4^{-2}、BO_3^{-3}、AsO_4^{-3}、MoO_4^{-2}、PO_4^{-3}、WO_4^{-2}、SeO_4^{-2}、SiO_4^{-4}、それらのプロトン化形態、およびそれらの組合せを含む。感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）中の多原子陰イオンのモル濃度は、金属原子の亜酸化物カチオン（ａ１）のモル濃度の約０．５～約２．０倍であることが好ましく、約０．７５～約１．５倍であることがより好ましく、約０．８～約１．３倍であることが更に好ましい。多原子陰イオンはｐＨ調整が適している場合には酸として加えることもできるし、所望の金属陽イオンと共に加えることもできる。感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）は、金属原子の亜酸化物カチオン（ａ１）と共に加えてよいハロゲン陰イオンなどの陰イオンを含んだ状態で調製し得る。ハロゲン陰イオンは過酸化物系配位子（ａ３）と反応して、Cl_2、Br_2、またはI_2などのハロゲン分子を形成し得る。ハロゲン陰イオンとの反応は過酸化物濃度を、加えた過酸化物の量に対して適度な量まで低下させる。

[0019] また、感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）は、カウンターアニオン（ａ２）として、有機溶剤に可溶なカウンターアニオンを含有することも好ましい。有機溶剤に可溶なカウンターアニオンとして例えばトリフルオロメタンスルホン酸、及びPF_6^-などが挙げられる。

[0020] ＜過酸化物系配位子（ａ３）＞

感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）に含まれる過酸化物系配位子（ａ３）は、過酸化物基（－Ｏ－Ｏ－）を有することが好ましく、過酸化水素であることがより好ましい。また、過酸化物系配位子（ａ３）として無機過酸化物系配位子を用いることもできる。無機過酸化物系配位子としては、例

えば、ペルオキシ硫酸塩イオン（SO_5H^-）、ペルオキシ二硫酸塩イオン（$S_2O_8^{-2}$）、ペルオキシ塩素酸イオン（ClO_5H^-）、又はこれらの組合せが挙げられる。

感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）において、過酸化物系配位子（ａ３）の含有率は、モル基準で金属亜酸化物カチオンの含有率の２倍以上２５倍以下であることが好ましく、３倍以上２５倍以下であることがより好ましく、４倍以上２５倍以下であることが更に好ましく、５倍以上２５倍以下であることが特に好ましい。

[0021] 過酸化物系配位子（ａ３）の濃度が高いほど、感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）の安定性が優れる。感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）は更なる撹拌なしに、固形物の沈降に対して少なくとも２時間、また場合によっては例えば１月以上、著しく長時間安定であることができる。前述のとおり、過酸化物系配位子（ａ３）としては、過酸化水素が好ましいが、他の無機過酸化物が適当である場合もある。また、ある態様では、有機過酸化物を使用することができる。

[0022] ＜水（ａ４）＞

感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）に含まれる水（ａ４）としては、超純水が好ましい。

[0023] 感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）の調製方法としては、特に限定されないが、金属亜酸化物カチオン（ａ１）を含む溶液、カウンターアニオン（ａ２）を含む溶液、及び過酸化物系配位子（ａ３）を含む溶液を、それぞれ別々に調製した後に、これらを混合する方法が好ましい。過酸化物系配位子（ａ３）が金属亜酸化物カチオン（ａ１）と配位し得るために、金属亜酸化物カチオン（ａ１）を含む溶液を過酸化物系配位子（ａ３）を含む溶液と混合し、一定時間（例えば５分～１５分）放置して安定化させ、その後カウンターアニオン（ａ２）を含む溶液と混合することが好ましい。

[0024] ｛感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｂ）｝

次に、（Ｂ）の態様の感活性光線性又は感放射線性組成物について説明す

る。

[0025] ＜金属原子を有するカチオン（ｂ１）＞

感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｂ）に含まれる金属原子を有するカチオン（ｂ１）としては、金属原子のカチオン（金属カチオン）であることが好ましく、ハフニウム、ジルコニウム、スズ、アンチモン、及びインジウムから選ばれる少なくとも１種の金属のカチオンであることがより好ましく、ハフニウム、ジルコニウム、及びスズから選ばれる少なくとも１種の金属のカチオンであることが更に好ましく、スズのカチオンであることが特に好ましい。また、その他の金属カチオンとして、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、コバルト、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、リン、ヒ素、イットリウム、ランタン、セシウム、及びルテチウムから選ばれる少なくとも１種の原子のカチオンを含んでいてもよい。

[0026] ＜有機系配位子（ｂ２）＞

感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｂ）に含まれる有機系配位子（ｂ２）としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔ－ブチル基）、アリール基（例えばフェニル基）、アラルキル基（例えばベンジル基）、アルケニル基（例えばビニル基、アリル基）、及びカルボン酸エステル（例えば、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、ブタン酸エステル、安息香酸エステル）などが挙げられる。

感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｂ）において、有機系配位子（ｂ２）の含有率は、モル基準で金属原子を有するカチオン（ｂ１）の含有率の０．２５倍以上４倍以下であることが好ましく、０．５倍以上３．５倍以下であることがより好ましく、０．７５倍以上３倍以下であることが更に好ましく、１倍以上２．７５倍以下であることが特に好ましい。

[0027] ＜有機溶剤（ｂ３）＞

感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｂ）に含まれる有機溶剤（ｂ３）としては、例えば、芳香族系溶剤（例えば、キシレン、トルエン）、エステル

系溶剤（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、乳酸エチル）、アルコール系溶剤（例えば、４－メチル－２－プロパノール、１－ブタノール、アニソール）、ケトン系溶剤（例えばメチルエチルケトン）などが挙げられる。

有機溶剤（ｂ３）は、引火点が１０℃以上であることが好ましく、２０℃以上であることがより好ましく、２５℃以上であることが更に好ましい。

有機溶剤（ｂ３）は、２０℃における蒸気圧が１０ｋＰａ以下であることが好ましく、８ｋＰａ以下であることがより好ましく、６ｋＰａ以下であることが更に好ましい。

感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｂ）中の有機溶剤（ｂ３）の含有率は、感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｂ）の全固形分１ｇに対して、５～１０００ｇであることが好ましく、１０～１０００ｇであることがより好ましい。

[0028] ［ナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率］

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物中のナトリウムの含有率は感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下である。

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物中のマグネシウムの含有率は感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下である。

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物中の鉄の含有率は感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下である。

なお、上記ナトリウム、マグネシウム、及び鉄には、これらのイオンも含めるものとし、また、感活性光線性又は感放射線性組成物に溶解しているものも溶解していないものも両方を含めるものとする。

ｐｐｍは、ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｍｉｌｌｉｏｎの略語である。

１質量ｐｐｍは、０．０００１質量％である。

感活性光線性又は感放射線性組成物中のナトリウム、マグネシウム、及び

鉄の含有率を、感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して、それぞれ５０質量ｐｐｍ以下にすることで、ナトリウム、マグネシウム、又は鉄を核とした金属錯体の生成が抑制され、特に、超微細（たとえば、線幅２０ｎｍ以下）のパターンの形成において、解像性に優れ、かつ残渣欠陥が少ないパターンを形成することができると考えられる。

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物中のナトリウムの含有率は感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、０．５質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、ナトリウムを含有しないことが最も好ましい。

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物中のマグネシウムの含有率は感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、０．５質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、マグネシウムを含有しないことが最も好ましい。

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物中の鉄の含有率は感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、０．５質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、鉄を含有しないことが最も好ましい。

なお、本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、前述のようにナトリウム、マグネシウム、及び鉄をそれぞれ含有しないことが好ましいが、含有する場合は、それぞれの含有率は、通常、分析装置の検出限界である０．０１質量ｐｐｔ以上である。ｐｐｔは、ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｔｒｉｌｌｉｏｎの略語である。１質量ｐｐｔは、10^{-6}質量ｐｐｍである。

感活性光線性又は感放射線性組成物中のナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率は誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）を用いて測定することができる。

感活性光線性又は感放射線性組成物中のナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率を、感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して、それぞれ５０質量ｐｐｍ以下にする方法としては、後述する本発明の感活性光

線性又は感放射線性組成物の精製方法が挙げられる。

[0029] ［感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法］

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法は、金属原子を有するカチオン及び配位子を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物を、

ナトリウムの含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

マグネシウムの含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

鉄の含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

になるまで精製する工程を含む感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法である。

[0030] 感活性光線性又は感放射線性組成物を精製する手段としては、濾過、蒸留、抽出、水又は有機溶媒による洗浄、晶析、酸による処理、アルカリによる処理、カラムクロマトグラフィーによる精製などが挙げられ、除去する不純物の性質に応じて、これらから適宜選択することができるが、濾過、カラムクロマトグラフィー、晶析による精製が好ましく、そのなかでも再結晶による精製が更に好ましい。これらの精製する手段は、組成物の不純物濃度を所望の範囲に調整するために、繰り返し行われることが好ましい。

[0031] ＜再結晶＞

上記精製は、水又は有機溶剤を用いて感活性光線性又は感放射線性組成物を再結晶することにより行われることが好ましい。

上記感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）を再結晶する場合は、水を用いることが好ましく、感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｂ）を再結晶する場合は、有機溶剤を用いることが好ましい。

水又は有機溶剤としては、特に制限はないが、得られる感活性光線性又は感放射線性組成物の高品質化の観点から、いずれも金属含有量の低減された水又は有機溶剤を用いることが好ましい。

水又は有機溶剤は、

ナトリウムの含有率が、水又は有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

マグネシウムの含有率が、水又は有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

鉄の含有率が、上記水又は有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、

ナトリウムの含有率が、水又は有機溶剤に対して１０質量ｐｐｍ以下であり、

マグネシウムの含有率が、水又は有機溶剤に対して１０質量ｐｐｍ以下であり、

鉄の含有率が、上記水又は有機溶剤に対して１０質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、

ナトリウムの含有率が、水又は有機溶剤に対して１質量ｐｐｍ以下であり、

マグネシウムの含有率が、水又は有機溶剤に対して１質量ｐｐｍ以下であり、

鉄の含有率が、水又は有機溶剤に対して１質量ｐｐｍ以下であることが更に好ましく、

水又は有機溶剤がナトリウム、マグネシウム、及び鉄をそれぞれ含有しないことが最も好ましい。

なお、水又は有機溶剤は前述のようにナトリウム、マグネシウム、及び鉄をそれぞれ含有しないことが好ましいが、含有する場合は、それぞれの含有率は、通常、分析装置の検出限界である０．１質量ｐｐｔ以上である。

[0032] ＜有機溶剤を用いた再結晶＞

有機溶剤を用いて再結晶を行う場合、良溶剤に精製しようとする感活性光線性又は感放射線性組成物、及び、金属原子を有するカチオン又は配位子を溶解させて溶液（１）を得た後、上記溶液（１）に貧溶剤を徐々に加えて溶

液（２）を得て、上記溶液（２）を一定時間静置させることが好ましい。

良溶剤としては感活性光線性又は感放射線性組成物を溶かす限り特に制限はないが、アルコール、エステル、ケトン、又はそれらの混合物が好ましい。例えば、キシレン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、酪酸エチル、４－メチル－２－プロパノール、１－ブタノール、アニソール、メチルエチルケトンである。

貧溶剤としては、感活性光線性又は感放射線性組成物を溶かさない限り特に制限はないが、ヘキサン、ヘプタン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの低極性の溶剤が好ましい。

静置時間に制限はないが、通常、１時間以上、１週間以内である。

静置時の温度は、２３℃以下であることが好ましく、より好ましくは１０℃以下であり、更に好ましくは５℃以下である。

[0033] ＜水を用いた再結晶＞

水を用いて再結晶を行う場合、感活性光線性又は感放射線性組成物を水に溶かした後、水を徐々に揮発させることが好ましい。水を揮発させる際の温度は２３℃以上、６０℃以下が好ましく、より好ましくは、２３℃以上、４０℃以下である。

[0034] ＜濾過＞

濾過を行う場合、感活性光線性又は感放射線性組成物をフィルターを通過させて濾過することが好ましい。フィルターの材質としては特に制限されないが、ポリエチレン系樹脂、或いは、ポリアミド系樹脂が好適に用いられる。本発明では、ポリアミド系樹脂のフィルターを、ポリエチレン系樹脂のフィルターと組み合わせて用いることもできる。また、濾過の回数に制限はなく、フィルターで濾過する工程を複数回繰り返しても良い。

フィルター孔径は、５０ｎｍ以下であることが好ましく、３０ｎｍ以下であることがさらに好ましく、１０ｎｍ以下であることが最も好ましい。フィルター孔径の下限値は、１ｎｍ以上であることが好ましく、２ｎｍ以上であることがさらに好ましい。フィルターの孔径が５０ｎｍ以下であれば異物を

十分に除去でき、１ｎｍ以上であれば濾過速度が遅くなりすぎない。

[0035] ＜蒸留＞

蒸留を行う場合、感活性光線性又は感放射線性組成物の蒸留回数に制限はないが、蒸留を複数回行うことが好ましい。また、最初に単蒸留を行い、次いで精留を行うことが好ましい。また蒸留は、常圧蒸留または減圧蒸留でも良い。

[0036] ＜水又は有機溶媒による洗浄＞

水又は有機溶媒による洗浄を行う場合、用いる溶剤に制限はないが、ナトリウム、マグネシウム及び鉄の含有率がそれぞれ、水又は有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下である、水又は有機溶媒を用いることが好ましい。

洗浄に用いる有機溶剤としては、感活性光線性又は感放射線性組成物を損なうことなく、洗浄が出来る限り特に制限はないが、種々の有機溶剤が広く使用される。たとえば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤等の溶剤を用いることができる。有機溶剤は、１種類のみを用いてもよく、２種類以上を混合して用いてもよい。また、ある有機溶剤で洗浄した後、別の有機溶剤を用いてさらに洗浄を行ってもよい。有機溶剤によって洗浄される限り、洗浄の方法は特に限定されない。

洗浄に用いる水としては、感活性光線性又は感放射線性組成物を損なうことなく、洗浄が出来る限り特に制限はないが、超純水が好ましい。

[0037] ＜酸による処理＞

酸による洗浄を行う場合、用いる酸に制限はないが、酸を含む水溶液を一般的に用いる。ナトリウム、マグネシウム及び鉄の含有率がそれぞれ、酸を含む水溶液に対して５０質量ｐｐｍ以下である、酸を含む水溶液を用いることが好ましい。酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、及びリン酸からなる群より選択される少なくとも何れか１種の酸を含む酸が用いられる。酸によって洗浄される限り、洗浄の方法は特に限定されない。

[0038] ＜アルカリによる処理＞

アルカリによる洗浄を行う場合、用いるアルカリに制限はないが、アルカリを含む水溶液を一般的に用いる。中でも有機アルカリ水溶液が好適に用いられる。有機アルカリとしては、例えば、アンモニア水溶液、さらには水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムである。アルカリによって洗浄される限り、洗浄の方法は特に限定されない。

[0039] ＜カラムクロマトグラフィー＞

カラムクロマトグラフィーを行う場合、感活性光線性又は感放射線性組成物を、担体を有するカラムを通過させて行うことが好ましい。担体の材質としては感活性光線性又は感放射線性組成物を保持しうる限り特に制限されないが、シリカゲル又はアルミナが好適に用いられる。シリカゲル又はアルミナの表面は、感活性光線性又は感放射線性組成物との保持能を調整するために、表面処理されていても良い。カラムクロマトグラフィーに用いる溶剤は、感活性光線性又は感放射線性組成物を溶解し、かつカラムの担体に影響を及ぼさない限り、特に限定されない。

[0040] ＜誘導結合プラズマ質量分析法＞

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法では、誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）を用いて感活性光線性又は感放射線性組成物中のナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率を測定する工程を含むことが好ましい。

ＩＣＰ－ＭＳによる測定は、感活性光線性又は感放射線性組成物を調製した後、いずれのタイミングでも行うことができる。ただし、感活性光線性又は感放射線性組成物の望ましくない反応及び外部からの汚染を避ける目的で、感活性光線性又は感放射線性組成物を調製した後、１ヶ月以内で行われることが好ましく、１週間以内で行われることが更に好ましい。

ＩＣＰ－ＭＳによる測定は、感活性光線性又は感放射線性組成物を所定の濃度に希釈又は調整して行われることが好ましい。希釈液としては、感活性光線性又は感放射線性組成物を溶解し、かつバックグラウンドのナトリウム

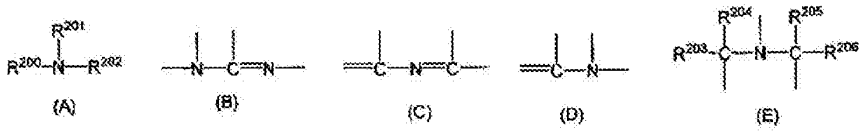
、マグネシウム、及び鉄の含有量が十分に少なければ特に制限されないが、水、メタノール、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）などを用いることができる。

[0041] ＜塩基性化合物＞

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、塩基性化合物を含有してもよい。塩基性化合物を含有することにより、感活性光線性又は感放射線性組成物の安定性が向上する。

塩基性化合物としては、好ましくは、下記式（Ａ）～（Ｅ）で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0042] [化1]



[0043] 一般式（Ａ）及び（Ｅ）中、R^{200}、R^{201}及びR^{202}は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数１～２０）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）又はアリール基（好ましくは炭素数６～２０）を表し、ここで、R^{201}とR^{202}は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0044] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数１～２０のアミノアルキル基、炭素数１～２０のヒドロキシアルキル基、または炭素数１～２０のシアノアルキル基が好ましい。

R^{203}、R^{204}、R^{205}及びR^{206}は、同一でも異なってもよく、炭素数１～２０個のアルキル基を表す。

これら一般式（Ａ）及び（Ｅ）中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

[0045] 好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、

ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

[0046] イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、２、４、５－トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては１、４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン、１、５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノナ－５－エン、１、８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデカ－７－エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、２－オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビス（ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、２－オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン－１－カルボキシレート、パーフルオロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ（ｎ－ブチル）アミン、トリ（ｎ－オクチル）アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、２，６－ジイソプロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル

結合を有するアニリン誘導体としては、Ｎ，Ｎ－ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等を挙げることができる。

[0047] 好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

[0048] アミン化合物は、１級、２級、３級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも１つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、３級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも１つのアルキル基（好ましくは炭素数１～２０）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）又はアリール基（好ましくは炭素数６～１２）が窒素原子に結合していてもよい。

また、アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上、好ましくは３～９個、さらに好ましくは４～６個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）もしくはオキシプロピレン基（－CH（CH_3）CH_2O－もしくは－$CH_2CH_2CH_2O$－）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

[0049] アンモニウム塩化合物は、１級、２級、３級、４級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも１つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも１つのアルキル基（好ましくは炭素数１～２０）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）又はアリール基（好ましくは炭素数６～１２）が窒素原子に結合していてもよい。

アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上、好ましくは３～９個、さらに好ましくは４～６個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）もしく

はオキシプロピレン基（－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$Ｏ－もしくは－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ－）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、ブロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数１～２０の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数１～２０のアルキルスルホネート、アリールスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリールスルホネートのアリール基としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数１～６の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数３～６のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的には、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素数１～６のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

[0050] フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル

基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシルオキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、２～６位のいずれであってもよい。置換基の数は、１～５の範囲で何れであってもよい。

[0051] フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも１つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上、好ましくは３～９個、さらに好ましくは４～６個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）もしくはオキシプロピレン基（－CH（CH_3）CH_2O－もしくは－$CH_2CH_2CH_2O$－）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

[0052] フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する１または２級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。または、１または２級アミンと末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。

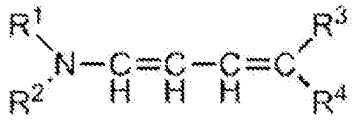
[0053] 塩基性化合物としては、例えば、特開２０１３－１１８３３号公報の段落０１４０～０１４４に記載の化合物（アミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等）を用いることができる。

[0054] ＜紫外線吸収剤＞

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤を含有することにより、感活性光線性又は感放射線性組成物の安定性が向上する。紫外線吸収剤は、共役ジエン系化合物が好ましく、下記一般式（ＵＶ）で表される化合物がより好ましい。

[0055]

[化2]



(UV)

[0056] 一般式（ＵＶ）において、Ｒ[1]及びＲ[2]は、各々独立に、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、又は炭素原子数６～２０のアリール基を表し、Ｒ[1]とＲ[2]とは互いに同一でも異なっていてもよいが、同時に水素原子を表すことはない。

Ｒ[1]及びＲ[2]は、Ｒ[1]及びＲ[2]が結合する窒素原子と共に、環状アミノ基を形成してもよい。環状アミノ基としては、例えば、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ヘキサヒドロアゼピノ基、ピペラジノ基等が挙げられる。

Ｒ[1]及びＲ[2]は、各々独立に、炭素原子数１～２０のアルキル基が好ましく、炭素原子数１～１０のアルキル基がより好ましく、炭素原子数１～５のアルキル基がさらに好ましい。

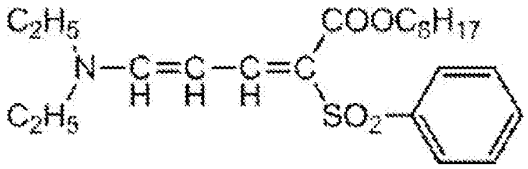
Ｒ[3]及びＲ[4]は、電子求引基を表す。ここで電子求引基は、ハメットの置換基定数σ_p値（以下、単に「σ_p値」という。）が、０．２０以上１．０以下の電子求引基である。好ましくは、σ_p値が０．３０以上０．８以下の電子求引基である。Ｒ[3]及びＲ[4]は互いに結合して環を形成してもよい。Ｒ[3]及びＲ[4]は、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基が好ましく、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基がより好ましい。

上記のＲ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、及びＲ[4]の少なくとも１つは、連結基を介して、ビニル基と結合したモノマーより導かれるポリマーの形になっていてもよい。他のモノマーとの共重合体であっても良い。

[0057] 一般式（ＵＶ）で示される紫外線吸収剤の具体例としては、下記化合物が

挙げられる。一般式（ＵＶ）で示される紫外線吸収剤の置換基の説明は、ＷＯ２００９／１２３１０９号公報の段落番号００２４～００３３（対応する米国特許出願公開第２０１１／００３９１９５号明細書の＜００４０＞～＜００５９＞）の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。一般式（ＵＶ）で表される化合物の好ましい具体例は、ＷＯ２００９／１２３１０９号公報の段落番号００３４～００３７（対応する米国特許出願公開第２０１１／００３９１９５号明細書の＜００６０＞）の例示化合物（１）～（１４）の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0058] [化3]



[0059] 紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、ＵＶ５０３（大東化学（株）製）などが挙げられる。また、紫外線吸収剤は、アミノジエン系化合物、サリシレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、アクリロニトリル系化合物、トリアジン系化合物等の紫外線吸収剤を用いることができる。具体例としては特開２０１３－６８８１４号に記載の化合物が挙げられる。ベンゾトリアゾール系化合物としてはミヨシ油脂製のＭＹＵＡシリーズ（化学工業日報、２０１６年２月１日）を用いてもよい。

[0060] ＜界面活性剤＞

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤を含有することにより、波長が２５０ｎｍ以下、特には２２０ｎｍ以下の露光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥のより少ないパターンを形成することが可能となる。

界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を用いることが特に好ましい。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の＜０２７６＞に記載の界面活

性剤が挙げられる。また、エフトップＥＦ３０１若しくはＥＦ３０３（新秋田化成（株）製）；フロラードＦＣ４３０、４３１若しくは４４３０（住友スリーエム（株）製）；メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｆ１１３、Ｆ１１０、Ｆ１７７、Ｆ１２０若しくはＲ０８（ＤＩＣ（株）製）；サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５若しくは１０６（旭硝子（株）製）；トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）；ＧＦ－３００若しくはＧＦ－１５０（東亜合成化学（株）製）、サーフロンＳ－３９３（セイミケミカル（株）製）；エフトップＥＦ１２１、ＥＦ１２２Ａ、ＥＦ１２２Ｂ、ＲＦ１２２Ｃ、ＥＦ１２５Ｍ、ＥＦ１３５Ｍ、ＥＦ３５１、ＥＦ３５２、ＥＦ８０１、ＥＦ８０２若しくはＥＦ６０１（（株）ジェムコ製）；ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０若しくはＰＦ６５２０（ＯＭＮＯＶＡ社製）；又は、ＦＴＸ－２０４Ｇ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２３０Ｇ、２０４Ｄ、２０８Ｄ、２１２Ｄ、２１８Ｄ若しくは２２２Ｄ（（株）ネオス製）を用いてもよい。なお、ポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0061] また、界面活性剤は、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開２００２－９０９９１号公報に記載された方法によって合成することができる。

また、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の＜０２８０＞に記載されているフッ素系及び／又はシリコン系以外の界面活性剤を使用してもよい。

[0062] これら界面活性剤は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0063] 本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物が界面活性剤を含んでいる場合、界面活性剤の含有量は、感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分を基準として、好ましくは０～２質量％、より好ましくは０．０００１～２質量％、更に好ましくは０．０００５～１質量％である。

[0064] ＜その他の添加剤＞

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、その他の添加剤として、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物から選ばれる少なくとも１種を更に含んでいてもよい。

[0065] ［感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法］

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法は、

金属原子を有するカチオン及び配位子を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法であって、

ナトリウムの含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

マグネシウムの含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

鉄の含有率が、上記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

となる精製により得られた材料を用いて感活性光線性又は感放射線性組成物を調製する工程を有する感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法である。

[0066] 上記本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法において、精製される材料としては、前述の感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）の場合は、金属原子の亜酸化物カチオン（ａ１）、カウンターアニオン（ａ２）、過酸化物系配位子（ａ３）、及び水（ａ４）の少なくともいずれか１種を含有する材料であり、前述の感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｂ）の場合は、金属原子を有するカチオン（ｂ１）、有機系配位子（ｂ２）、及び有機溶剤（ｂ３）の少なくともいずれか１種を含有する材料である。

精製についての好ましい範囲は前述したものと同様である。

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法では、さらに、誘導結合プラズマ質量分析法を用いて感活性光線性又は感放射線性組成物中のナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率を測定する工程を含むことが好ましい。誘導結合プラズマ質量分析法は前述したものと同様である。

[0067] ［パターン形成方法］

本発明のパターン形成方法は、上記本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法を含むパターン形成方法である。

本発明のパターン形成方法は、上記本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法によって精製された感活性光線性又は感放射線性組成物を用いて、更に、

（ａ）上記感活性光線性又は感放射線性組成物により感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程、

（ｂ）上記感活性光線性又は感放射線性膜を活性光線又は放射線により露光する工程、及び

（ｃ）露光された上記感活性光線性又は感放射線性膜を、現像液で現像する工程

を含むパターン形成方法であることが好ましい。

[0068] ＜工程（ａ）＞

工程（ａ）は、感活性光線性又は感放射線性組成物により感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程であり、好ましくは、基板上に感活性光線性又は感放射線性組成物を塗布することにより感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程である。

感活性光線性又は感放射線性組成物は好ましくはレジスト組成物であり、感活性光線性又は感放射線性膜は好ましくはレジスト膜である。

基板としては、精密集積回路素子の製造に使用されるような基板が挙げられ、例えば、シリコンウエハ、シリカ基板、他の無機材料からなる基板、有機ポリマー（例えば、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエステル、ポリ

アルケン、及びこれらの混合物並びに共重合体等）などのポリマー基板、及びこれらの複合体などが挙げられる。

塗布する方法としては、スピンコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法が挙げられるが、スピンコートが好ましく、その回転数は５００～１００００ｒｐｍ（ｒｅｖｏｌｕｔｉｏｎ　ｐｅｒ　ｍｉｎｕｔｅ）が好ましく、１０００～７５００ｒｐｍがより好ましく、２０００～６０００ｒｐｍが更に好ましい。必要により、感活性光線性又は感放射線性膜の下層に、各種下地膜（無機膜、有機膜、反射防止膜）を形成してもよい。

[0069] 感活性光線性又は感放射線性膜の厚さは、１μｍ以下であることが好ましく、２５０ｎｍ以下であることがより好ましく、１～５０ｎｍであることが更に好ましく、１～４０ｎｍであることが特に好ましく、１～２５ｎｍであることが最も好ましい。

[0070] 基板上に感活性光線性又は感放射線性膜を形成した後、感活性光線性又は感放射線性膜を加熱して膜に含まれる溶剤を除去し、膜を安定化させてもよい。加熱温度は４５～１５０℃であることが好ましく、５０～１３０℃であることがより好ましく、６０～１１０℃であることが更に好ましい。加熱時間は、０．１分間以上であることが好ましく、０．５～３０分間であることがより好ましく、０．７５～１０分間であることが更に好ましい。

[0071] ＜工程（ｂ）＞

工程（ｂ）は感活性光線性又は感放射線性膜を活性光線又は放射線により露光する工程であり、例えば次の方法により行うことができる。

上記のようにして形成した感活性光線性又は感放射線性膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射する。なお、電子線の照射では、マスクを介さない描画（直描）が一般的である。

活性光線又は放射線としては特に限定されないが、例えばＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、極紫外線、電子線等であり、極紫外線又は電子線が特に好ましく、極紫外線が最も好ましい。

放射線の露光量は、１～１５０ｍＪ／ｃｍ^{2}であることが好ましく、２～１００ｍＪ／ｃｍ^{2}であることがより好ましく、３～５０ｍＪ／ｃｍ^{2}であることが更に好ましい。

電子線の露光量は、０．１μＣ／ｃｍ^{2}以上５ｍＣ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましく、０．５μＣ／ｃｍ^{2}以上１ｍＣ／ｃｍ^{2}以下であることがより好ましく、１μＣ／ｃｍ^{2}以上１００μＣ／ｃｍ^{2}以下であることが更に好ましい。

[0072] 感活性光線性又は感放射線性組成物として、前述の金属原子の亜酸化物カチオン（ａ１）、カウンターアニオン（ａ２）、過酸化物系配位子（ａ３）、及び水（ａ４）を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物（Ａ）を用いた場合、活性光線又は放射線のエネルギーにより、上記（ａ１）、（ａ２）、及び（ａ３）から形成された錯体における「－Ｏ－Ｏ－」結合が開裂し、「Ｍ－Ｏ－Ｍ」結合（Ｍは金属原子を表す）が形成される。これにより、露光部と非露光部において組成が変化することにより、現像液に対する溶解性が変化するため、パターン形成が可能となると考えられる。

また、感活性光線性又は感放射線性組成物として、前述の金属原子を有するカチオン（ｂ１）、有機系配位子（ｂ２）、及び有機溶剤（ｂ３）を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｂ）を用いた場合、活性光線又は放射線のエネルギーにより、上記（ｂ１）及び（ｂ２）から形成された錯体における「Ｍ－Ｃ」結合又は「Ｍ－Ｏ$_2$Ｃ」結合が開裂し、「Ｍ－Ｏ」結合又は「Ｍ－Ｏ－Ｈ」結合が形成される。これにより、露光部と非露光部において組成が変化することにより、現像液に対する溶解性が変化するため、パターン形成が可能となると考えられる。

[0073] ＜露光後ベーク（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）＞

本発明のパターン形成方法においては、露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うことができる。加熱温度は、良好なパターンが得られる限り特に限定されるものではなく、４５～１５０℃であることが好ましく、５０～１３０℃であることがより好ましく、６０～１１０℃であることが更に好ま

しい。ＰＥＢを行う回数は１回でも複数回であってもよい。加熱時間は０．１分間以上であることが好ましく、０．５～３０分間であることがより好ましく、０．７５～１０分間であることが更に好ましい。加熱は通常の露光機又は現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

[0074] ＜工程（ｃ）＞

工程（ｃ）は、露光された感活性光線性又は感放射線性膜を、現像液で現像する工程である。

[0075] ＜現像液＞

現像液は、アルカリ現像液又は有機溶剤を含有する現像液であることが好ましい。有機溶剤を含有する現像液は、有機系現像液ということもできる。

[0076] （アルカリ現像液）

アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩

、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常０．１～２０質量％である。

アルカリ現像液のｐＨは、通常１０．０～１５．０である。

アルカリ現像液としては、特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの２．３８質量％の水溶液が望ましい。

[0077] 一般に現像液は水性の酸または塩基を用いることができる。よりシャープな像を得るためには、一般に水性塩基を使用することができる。現像液由来の汚染を低減するために、金属原子を含まない現像液を使用するのが望ましいこともある。したがって、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、またはこれらの組合せなどの水酸化第四アンモニウム組成物が現像液として望ましい。特に好ましい水酸化第四アンモニウムは、R_4NOH（ここで、Ｒ＝メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、またはこれらの組合せ）で表すことができる。さらに、混合水酸化第四テトラアルキルアンモニウムを、改良されたラインエッジの輪郭を得るために経験的評価に基づいて選択し得る。現像液中の水酸化テトラアルキルアンモニウムの含有率は、約２～約４０質量％であることが好ましく、約３～約３５質量％であることがより好ましく、約４～約３０質量％であることが更に好ましい。

[0078] 現像液は、上記成分に加えて、現像工程を容易にするための添加剤を含んでもよい。好適な添加剤には、例えばアンモニウム、ｄ－ブロック金属陽イオン（ハフニウム、ジルコニウム、ランタンなど）、ｆ－ブロック金属陽イオン（セリウム、ルテチウムなど）、ｐ－ブロック金属陽イオン（アルミニウム、スズなど）、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウムなど）、およびこれらの組合せからなる群から選択される陽イオンを有する溶存塩と、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、硝酸、硫酸、リン酸、ケイ酸、ホウ酸、

過酸化物、ブトキシド、ギ酸、エチレンジアミン－四酢酸（ＥＤＴＡ）、タングステン酸、モリブデン酸など、およびこれらの組合せからなる群から選択される陰イオンを有する溶存塩とを含む。これら任意選択の添加剤が存在する場合、現像液は、約１０質量％以下の添加剤を含むことが好ましく、約５質量％以下の添加剤を含むことがより好ましい。これら添加剤は、コントラスト、感受性、およびライン幅ラフネスを改良するように選択し得る。また、現像液中の添加剤は、HfO_2／ZrO_2粒子の形成および沈殿を抑制し得る。

[0079] （有機系現像液）

次に、有機系現像液に含まれる有機溶剤について説明する。

有機溶剤の蒸気圧（混合溶剤である場合は全体としての蒸気圧）は、２０℃に於いて、５ｋＰａ以下が好ましく、３ｋＰａ以下が更に好ましく、２ｋＰａ以下が特に好ましい。有機溶剤の蒸気圧を５ｋＰａ以下にすることにより、基板（以下、「ウエハ」ということがある。）上あるいは現像カップ内での現像液の蒸発が抑制され、ウエハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウエハ面内の寸法均一性が良化する。

有機系現像液に用いられる有機溶剤としては、種々の有機溶剤が広く使用されるが、たとえば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤等の溶剤を用いることができる。

[0080] エステル系溶剤とは分子内にエステル結合を有する溶剤のことであり、ケトン系溶剤とは分子内にケトン基を有する溶剤のことであり、アルコール系溶剤とは分子内にアルコール性水酸基を有する溶剤のことであり、アミド系溶剤とは分子内にアミド基を有する溶剤のことであり、エーテル系溶剤とは分子内にエーテル結合を有する溶剤のことである。これらの中には、１分子内に上記官能基を複数種有する溶剤も存在するが、その場合は、その溶剤の有する官能基を含むいずれの溶剤種にも相当するものとする。例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤

、エーテル系溶剤いずれにも相当するものとする。また、炭化水素系溶剤とは置換基を有さない炭化水素溶剤のことである。

特に、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤から選択される少なくとも１種の溶剤を含有する有機系現像液であることが好ましく、エステル系溶剤を含有する有機系現像液であることがより好ましく、酢酸ブチル又は酢酸イソアミルを含有する有機系現像液であることが更に好ましく、酢酸イソアミルを含有する有機系現像液であることが最も好ましい。

[0081] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル（酢酸ペンチル）、酢酸イソアミル（酢酸イソペンチル、酢酸３－メチルブチル）、酢酸２－メチルブチル、酢酸１－メチルブチル、酢酸ヘキシル、酢酸ヘプチル、酢酸オクチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ；別名１－メトキシ－２－アセトキシプロパン）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、２－メトキシブチルアセテート、３－メトキシブチルアセテート、４－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－エチル－３－メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、２－エトキシブチルアセテート、４－エトキシブチルアセテート、４－プロポキシブチルアセテート、２－メトキシペンチルアセテート、３－メトキシペンチルアセテート

、４－メトキシペンチルアセテート、２－メチル－３－メトキシペンチルアセテート、３－メチル－３－メトキシペンチルアセテート、３－メチル－４－メトキシペンチルアセテート、４－メチル－４－メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ヘプチル、ブタン酸ブチル、ブタン酸イソブチル、ブタン酸ペンチル、ブタン酸ヘキシル、イソブタン酸イソブチル、ペンタン酸プロピル、ペンタン酸イソプロピル、ペンタン酸ブチル、ペンタン酸ペンチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸プロピル、ヘキサン酸ブチル、ヘキサン酸イソブチル、ヘプタン酸メチル、ヘプタン酸エチル、ヘプタン酸プロピル、酢酸シクロヘキシル、酢酸シクロヘプチル、酢酸２－エチルヘキシル、プロピオン酸シクロペンチル、２－ヒドロキシプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル－３－メトキシプロピオネート、エチル－３－メトキシプロピオネート、エチル－３－エトキシプロピオネート、プロピル－３－メトキシプロピオネート等を挙げることができる。これらの中でも、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸２－メチルブチル、酢酸１－メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ヘプチル、ブタン酸ブチルが好ましく用いられ、酢酸イソアミルが特に好ましく用いられる。

[0082] ケトン系溶剤としては、例えば、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、アセトン、２－ヘプタノン、４－ヘプタノン、１－ヘキサノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジ

アセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート、γ－ブチロラクトン等を挙げることができ、中でも２－ヘプタノンが好ましい。

[0083] アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、１－デカノール、２－ヘキサノール、２－ヘプタノール、２－オクタノール、３－ヘキサノール、３－ヘプタノール、３－オクタノール、４－オクタノール、３－メチル－３－ペンタノール、シクロペンタノール、２，３－ジメチル－２－ブタノール、３，３－ジメチル－２－ブタノール、２－メチル－２－ペンタノール、２－メチル－３－ペンタノール、３－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－３－ペンタノール、４－メチル－２－ペンタノール（メチルイソブチルカルビノール）、４－メチル－３－ペンタノール、シクロヘキサノール、５－メチル－２－ヘキサノール、４－メチル－２－ヘキサノール、４，５－ジメチル－２－ヘキサノール、６－メチル－２－ヘプタノール、７－メチル－２－オクタノール、８－メチル－２－ノナノール、９－メチル－２－デカノール、３－メトキシ－１－ブタノール等のアルコール（１価のアルコール）、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ；別名１－メトキシ－２－プロパノール）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等の水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤等を挙げることが

できる。これらの中でもグリコールエーテル系溶剤を用いることが好ましい。

[0084] エーテル系溶剤としては、例えば、水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤の他、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の水酸基を含有しないグリコールエーテル系溶剤、アニソール、フェネトール等の芳香族エーテル溶剤、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、パーフルオロ－２－ブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサンなどが挙げられる。また、シクロペンチルイソプロピルエーテル、シクロペンチルｓｅｃ－ブチルエーテル、シクロペンチルｔｅｒｔ－ブチルエーテル、シクロヘキシルイソプロピルエーテル、シクロヘキシルｓｅｃ－ブチルエーテル、シクロヘキシルｔｅｒｔ－ブチルエーテルなどの分岐アルキル基を有する環式脂肪族エーテル系溶剤、ジ－ｎ－プロピルエーテル、ジ－ｎ－ブチルエーテル、ジ－ｎ－ペンチルエーテル、ジ－ｎ－ヘキシルエーテルなどの直鎖アルキル基を有する非環式脂肪族エーテル系溶剤、ジイソヘキシルエーテル、メチルイソペンチルエーテル、エチルイソペンチルエーテル、プロピルイソペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、プロピルイソブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテルなどの分岐アルキル基を有する非環式脂肪族エーテル系溶剤も挙げられる。中でも好ましくは、ウエハの面内均一性の観点から、炭素数８～１２の非環式脂肪族エーテル系溶剤であり、より好ましくは、炭素数８～１２の分岐アルキル基を有する非環式脂肪族エーテル系溶剤である。特に好ましくは、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル又はジイソヘキシルエーテルである。

[0085] アミド系溶剤としては、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－

ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等が使用できる。

[0086] 炭化水素系溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカン、２，２，４－トリメチルペンタン、２，２，３－トリメチルヘキサン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、１－メチルプロピルベンゼン、２－メチルプロピルベンゼン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルメチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルジメチルベンゼン、ジプロピルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、ヘキサデセンなどの不飽和炭化水素系溶剤が挙げられる。

不飽和炭化水素溶剤が有する二重結合、三重結合は複数でもよく、炭化水素鎖のどの位置に有しても良い。二重結合を有することによるｃｉｓ、ｔｒａｎｓ体が混合しても良い。

なお、炭化水素系溶剤は、同じ炭素数で異なる構造の化合物の混合物であってもよい。例えば、脂肪族炭化水素系溶媒としてデカンを使用した場合、同じ炭素数で異なる構造の化合物である２－メチルノナン、２，２－ジメチルオクタン、４－エチルオクタン、イソデカンなどが脂肪族炭化水素系溶媒に含まれていてもよい。

また、上記同じ炭素数で異なる構造の化合物は、１種のみが含まれていてもよいし、上記のように複数種含まれていてもよい。

[0087] 有機系現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程において極紫外線又は電子線を用いる場合において、感活性光線性又は感放射線性膜の膨潤を抑制できるという点から、炭素原子数が７以上（７～１４が好ましく、７～１２がより好ましく、７～１０がさらに好ましい）、かつヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤を用いることが好ましい。

上記エステル系溶剤のヘテロ原子は、炭素原子および水素原子以外の原子

であって、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。ヘテロ原子数は、２以下が好ましい。

[0088] 炭素原子数が７以上かつヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤の好ましい例としては、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸２－メチルブチル、酢酸１－メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、ブタン酸ブチルなどが挙げられ、酢酸イソアミルを用いることが特に好ましい。

[0089] 有機系現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程において極紫外線又は電子線を用いる場合において、炭素原子数が７以上かつヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤に代えて、上記エステル系溶剤および上記炭化水素系溶剤の混合溶剤、又は、上記ケトン系溶剤および上記炭化水素溶剤の混合溶剤を用いてもよい。この場合においても、感活性光線性又は感放射線性膜の膨潤の抑制に効果的である。

エステル系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせて用いる場合には、エステル系溶剤として酢酸イソアミルを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶剤としては、感活性光線性又は感放射線性膜の溶解性を調製するという観点から、飽和炭化水素溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカンなど）を用いることが好ましい。

ケトン系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせて用いる場合には、ケトン系溶剤として２－ヘプタノンを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶剤としては、感活性光線性又は感放射線性膜の溶解性を調製するという観点から、飽和炭化水素溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカンなど）を用いることが好ましい。

上記の混合溶剤を用いる場合において、炭化水素系溶剤の含有量は、感活性光線性又は感放射線性膜の溶剤溶解性に依存するため、特に限定されず、適宜調製して必要量を決定すればよい。

[0090] 上記の有機溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤又は水と混合

し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が１０質量％未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。現像液における有機溶剤（複数混合の場合は合計）の濃度は、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは５０～１００質量％、さらに好ましくは８５～１００質量％、さらにより好ましくは９０～１００質量％、特に好ましくは９５～１００質量％である。最も好ましくは、実質的に有機溶剤のみからなる場合である。なお、実質的に有機溶剤のみからなる場合とは、微量の界面活性剤、酸化防止剤、安定剤、消泡剤などを含有する場合を含むものとする。

[0091] 現像液は、酸化防止剤を含有することも好ましい。これにより、経時的な酸化剤の発生を抑制でき、酸化剤の含有量をより低下できる。酸化防止剤としては、公知のものが使用できるが、半導体用途に用いる場合、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤が好ましく用いられる。

[0092] 酸化防止剤の含有量は、特に限定されないが、現像液の全質量に対して、０．０００１～１質量％が好ましく、０．０００１～０．１質量％がより好ましく、０．０００１～０．０１質量％が更に好ましい。０．０００１質量％以上であるとより優れた酸化防止効果が得られ、１質量％以下であることで、現像残渣を抑制できる傾向にある。

[0093] 現像液は、塩基性化合物を含有していてもよい。

[0094] 現像液は、界面活性剤を含有してもよい。現像液が界面活性剤を含有することにより、感活性光線性又は感放射線性膜に対する濡れ性が向上して、現像がより効果的に進行する。

現像液が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、現像液の全質量に対して、０．００１～５質量％であることが好ましく、より好ましくは０．００５～２質量％であり、更に好ましくは０．０１～０．５質量％である。

[0095] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上

げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

また、現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

現像時間は特に制限はなく、通常は１０～３００秒であり、好ましくは２０～１２０秒である。

現像液の温度は０～５０℃が好ましく、１５～３５℃がより好ましい。

[0096] 現像工程で用いられる現像液としては、有機溶剤を含有する現像液を用いた現像と、アルカリ現像液による現像を両方行ってもよい（いわゆる二重現像を行ってもよい）。

[0097] ＜工程（ｄ）＞

本発明のパターン形成方法は、工程（ｃ）の後に、現像された感活性光線性又は感放射線性膜を、リンス液を用いてリンス（洗浄）する工程（ｄ）を有することが好ましい。

[0098] ＜リンス液＞

アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

また、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

[0099] 有機溶剤現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、有機溶剤を含有するリンス液を用いても、水を用いても構わない。好ましくは、有機溶剤を含有するリンス液（有機系リンス液）を用いる。

[0100] リンス液の蒸気圧（混合溶剤である場合は全体としての蒸気圧）は、２０℃に於いて０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が好ましく、０．１ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が更に好ましく、０．１２ｋＰａ以上、３ｋＰａ以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下にする

ことにより、ウエハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0101] （有機溶剤）

上記有機系リンス液に含まれる有機溶剤としては、種々の有機溶剤が用いられるが、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種の有機溶剤を用いることが好ましい。特に、リンス液が炭化水素系溶剤を含むことが好ましい。

これらの有機溶剤の具体例は、現像液で説明した有機溶剤と同様である。

[0102] 有機系リンス液に含まれる有機溶剤としては、上記露光工程において極紫外線または電子線を用いる場合において、上記の有機溶剤の中でも炭化水素系溶剤を用いることが好ましく、脂肪族炭化水素系溶剤を用いることがより好ましい。リンス液に用いられる脂肪族炭化水素系溶剤としては、その効果がより向上するという観点から、炭素数５以上の脂肪族炭化水素系溶剤（例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、ヘキサデカン等）が好ましく、炭素原子数が８以上の脂肪族炭化水素系溶剤が好ましく、炭素原子数が１０以上の脂肪族炭化水素系溶剤がより好ましい。

なお、上記脂肪族炭化水素系溶剤の炭素原子数の上限値は特に限定されないが、例えば、１６以下が挙げられ、１４以下が好ましく、１２以下がより好ましい。

上記脂肪族炭化水素系溶剤の中でも、特に好ましくは、デカン、ウンデカン、ドデカンであり、最も好ましくはウンデカンである。

このようにリンス液に含まれる有機溶剤として炭化水素系溶剤（特に脂肪族炭化水素系溶剤）を用いることで、現像後にわずかに感活性光線性又は感放射線性膜に染み込んでいた現像液が洗い流されて、膨潤がより抑制され、パターン倒れが抑制されるという効果が一層発揮される。

また、炭化水素系溶剤としては、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、ヘキサデセンなどの不飽和炭化水素系溶剤も挙げられる。

不飽和炭化水素溶剤が有する二重結合、三重結合は複数でもよく、炭化水素鎖のどの位置に有しても良い。二重結合を有することによるＣｉｓ、ｔｒａｎｓ体が混合しても良い。

なお、炭化水素系溶剤は、同じ炭素数で異なる構造の化合物の混合物であってもよい。例えば、脂肪族炭化水素系溶媒としてデカンを使用した場合、同じ炭素数で異なる構造の化合物である２－メチルノナン、２，２－ジメチルオクタン、４－エチルオクタン、イソデカンなどが脂肪族炭化水素系溶媒に含まれていてもよい。

また、上記同じ炭素数で異なる構造の化合物は、１種のみが含まれていてもよいし、上記のように複数種含まれていてもよい。

[0103] 有機溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。上記溶剤は水と混合してもよいが、リンス液中の含水率は通常６０質量％以下であり、好ましくは３０質量％以下、更に好ましくは１０質量％以下、最も好ましくは５質量％以下である。含水率を６０質量％以下にすることで、良好なリンス特性を得ることができる。

[0104] リンス液は、界面活性剤を含有することが好ましい。これにより、感活性光線性又は感放射線性膜に対する濡れ性が向上して、洗浄効果がより向上する傾向にある。

界面活性剤の含有量は、リンス液の全質量に対して、通常０．００１～５質量％、好ましくは０．００５～２質量％、更に好ましくは０．０１～０．５質量％である。

[0105] リンス液は、酸化防止剤を含有することが好ましい。これにより、経時的な酸化剤の発生を抑制でき、酸化剤の含有量をより低下できる。酸化防止剤の具体例および含有量については、上記の現像液で述べた通りである。

[0106] リンス工程においては、現像を行ったウエハを、上記のリンス液を用いて洗浄する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び、基

板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）が挙げられる。この中でも、回転塗布法で洗浄処理を行った後、基板を２０００ｒｐｍ～４０００ｒｐｍの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。

[0107] ＜収容容器＞

現像液が有機溶剤の場合、現像液及びリンス液に使用し得る有機溶剤としては、収容部を有する、有機系処理液の収容容器に保存されたものを使用することが好ましい。この収容容器としては、例えば、収容部の、有機系処理液に接触する内壁が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレン－ポリプロピレン樹脂とは異なる樹脂、又は、防錆及び金属溶出防止処理が施された金属から形成された、有機系処理液の収容容器であることが好ましい。この収容容器の上記収容部に、有機系処理液として使用される予定の有機溶剤を収容し、本発明のパターン形成方法において、上記収容部から排出したものを使用することができる。

[0108] 上記の収容容器が、更に、上記の収容部を密閉するためのシール部を有している場合、このシール部も、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレン－ポリプロピレン樹脂とは異なる樹脂、又は、防錆・金属溶出防止処理が施された金属から形成されることが好ましい。

ここで、シール部とは、収容部と外気とを遮断可能な部材を意味し、パッキン又はＯリングなどを好適に挙げることができる。

[0109] ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレン－ポリプロピレン樹脂とは異なる樹脂は、パーフルオロ樹脂であることが好ましい。

[0110] パーフルオロ樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂（ＰＴＦＥ）、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂（ＦＥＰ）、四フッ化エチレン－エチレン共重合体樹脂（ＥＴＦＥ）、三フッ化塩化エチレン－エチレン共重合樹脂（ＥＣＴＦＥ）、フッ化ビニリデン樹脂（ＰＶＤＦ）、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂（ＰＣＴＦＥ）、フッ化ビニル樹脂（ＰＶＦ）等を挙げることができる。

特に好ましいパーフルオロ樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂を挙げることができる。

[0111] 防錆及び金属溶出防止処理が施された金属における金属としては、炭素鋼、合金鋼、ニッケルクロム鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼、クロム鋼、クロムモリブデン鋼、マンガン鋼等を挙げることができる。

防錆及び金属溶出防止処理としては、皮膜技術を適用することが好ましい。

皮膜技術には、金属被覆（各種メッキ），無機被覆（各種化成処理，ガラス，コンクリート，セラミックスなど）および有機被覆（さび止め油，塗料，ゴム，プラスチックス）の３種に大別されている。

好ましい皮膜技術としては、錆止め油、錆止め剤、腐食抑制剤、キレート化合物、可剥性プラスチック、ライニング剤による表面処理が挙げられる。

中でも、各種のクロム酸塩、亜硝酸塩、ケイ酸塩、燐酸塩、オレイン酸、ダイマー酸、ナフテン酸等のカルボン酸、カルボン酸金属石鹸、スルホン酸塩、アミン塩、エステル（高級脂肪酸のグリセリンエステル又は燐酸エステル）などの腐食抑制剤、エチレンジアミンテトラ酢酸、グルコン酸、ニトリロトリ酢酸、ヒドロキシエチルエチオレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などのキレート化合物及びフッ素樹脂ライニングが好ましい。特に好ましいのは、燐酸塩処理とフッ素樹脂ライニングである。

また、直接的な被覆処理と比較して、直接、錆を防ぐわけではないが、被覆処理による防錆期間の延長につながる処理方法として、防錆処理にかかる前の段階である「前処理」を採用することも好ましい。

このような前処理の具体例としては、金属表面に存在する塩化物又は硫酸塩などの種々の腐食因子を、洗浄又は研磨によって除去する処理を好適に挙げることができる。

[0112] 収容容器としては具体的に以下を挙げることができる。

・Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製　ＦｌｕｏｒｏＰｕｒｅＰＦＡ複合ドラム（接液

内面；ＰＦＡ樹脂ライニング）

・ＪＦＥ社製　鋼製ドラム缶（接液内面；燐酸亜鉛皮膜）

[0113] また、本発明において用いることができる収容容器としては、特開平１１－０２１３９３号公報＜００１３＞～＜００３０＞、及び特開平１０－４５９６１号公報＜００１２＞～＜００２４＞に記載の容器も挙げることができる。

[0114] 本発明における有機系処理液は、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う薬液配管又は各種パーツ（フィルター、Ｏ－リング、チューブなど）の故障を防止する為、導電性の化合物を添加しても良い。導電性の化合物としては特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に制限されないが、好ましい現像特性を維持する観点で、１０質量％以下が好ましく、更に好ましくは、５質量％以下である。薬液配管の部材に関しては、ＳＵＳ（ステンレス鋼）、或いは帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシ樹脂など）で被膜された各種配管を用いることができる。フィルター又はＯ－リングに関しても同様に、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシ樹脂など）を用いることができる。

[0115] 本発明のパターン形成方法で得られたパターンは、一般には、半導体デバイスのエッチングマスク等として好適に用いられるが、その他の用途にも用いることが可能である。その他の用途としては、例えば、ＤＳＡ（Ｄｉｒｅｃｔｅｄ　Ｓｅｌｆ－Ａｓｓｅｍｂｌｙ）におけるガイドパターン形成（例えば、ＡＣＳ　Ｎａｎｏ　Ｖｏｌ．４　Ｎｏ．８　Ｐａｇｅ４８１５－４８２３参照）、いわゆるスペーサープロセスの芯材（コア）としての使用（例えば特開平３－２７０２２７、特開２０１３－１６４５０９など参照）などがある。

[0116] ［電子デバイスの製造方法］

本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製

造方法にも関する。

本発明の電子デバイスの製造方法により製造される電子デバイスは、電気電子機器（家電、ＯＡ（ｏｆｆｉｃｅ　ａｕｔｏｍａｔｉｏｎ）機器、メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）の製造に、好適に搭載されるものである。

実施例

[0117] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0118] （金属原子を有するカチオン、有機系配位子、及び有機溶剤を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物の調製）

０．２０９ｇのモノブチルスズオキシド（ＢｕＳｎＯＯＨ）の粉末（ＴＣＩ　Ａｍｅｒｉｃａ）を１０ｍＬの４－メチル－２－ペンタノールに添加した。この溶液を密閉された容器に入れ、２４時間撹拌した。その後、溶液を４０００ｒｐｍ（ｒｏｔａｔｉｏｎ　ｐｅｒ　ｍｉｎｕｔｅ）で１５分間遠心分離し、孔径０．４５μｍのポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）製のシリンジフィルターで不溶物を濾過することによって、感活性光線性又は感放射線性組成物（レジスト組成物）（ＳＲ１）を得た。

[0119] ［比較例１］

再結晶による精製を行っていない、上記感活性光線性又は感放射線性組成物（ＳＲ１）を比較例１の感活性光線性又は感放射線性組成物とした。

[0120] ［実施例１］

（感活性光線性又は感放射線性組成物の再結晶による精製）

上記感活性光線性又は感放射線性組成物（ＳＲ１）について、下記方法で再結晶を１回行うことによりＢｕＳｎＯＯＨ（１ｇ）を予め精製した。０．２０９ｇの精製したＢｕＳｎＯＯＨの粉末を用いた以外は感活性光線性又は感放射線性組成物（ＳＲ１）の調製と同様の方法を用いて、感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｓ１）を得た。

再結晶の方法：ＢｕＳｎＯＯＨ（１ｇ）を４－メチルー２－ペンタノール

３０ｍＬに溶かし、ジエチルエーテル１０ｍＬを加えた後、冷蔵庫中（３℃）で、１日静置した。なお、４－メチルー２－ペンタノール及びジエチルエーテル中のナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率はそれぞれ０．０１質量ｐｐｍであった。

[0121] ［実施例２］

再結晶の回数を２回に増やした以外は、実施例１と同様の方法にて再結晶を行い、感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｓ２）を得た。

[0122] （金属原子を有するカチオン、有機系配位子、及び有機溶剤を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物の調製）

０．８ｇのジブチルスズジアセテートの粉末（Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ）を１００ｍＬのｎ－プロパノールに添加した。この溶液を密閉された容器に入れ、２４時間撹拌した。その後、溶液を４０００ｒｐｍ（ｒｏｔａｔｉｏｎ　ｐｅｒ　ｍｉｎｕｔｅ）で１５分間遠心分離し、孔径０．４５μｍのポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）製のシリンジフィルターで不溶物を濾過することによって、感活性光線性又は感放射線性組成物（レジスト組成物）（ＳＲ２）を得た。

[0123] ［比較例２］

再結晶による精製を行っていない、上記感活性光線性又は感放射線性組成物（ＳＲ２）を比較例２の感活性光線性又は感放射線性組成物とした。

[0124] ［実施例３］

上記感活性光線性又は感放射線性組成物（ＳＲ２）について、下記方法で再結晶を１回行うことによりジブチルスズジアセテート（１ｇ）を予め精製した。０．８ｇの精製したジブチルスズジアセテートの粉末を用いた以外は感活性光線性又は感放射線性組成物（ＳＲ２）の調製と同様の方法を用いて、感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｓ３）を得た。

再結晶の方法：ジブチルスズジアセテート０．８ｇをｎ－プロパノール１００ｍＬに溶かし、更にヘキサン３０ｍＬを加えた後、冷蔵庫中（３℃）で、１日静置した。なお、ｎ－プロパノール中のナトリウム、マグネシウム、

及び鉄の含有率はそれぞれ０．０１質量ｐｐｍであった。

[0125] ［実施例４］

再結晶の回数を３回に増やした以外は、実施例３と同様の方法にて再結晶を行った。このようにして、感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｓ４）を得た。

[0126] （金属亜酸化物カチオン、カウンターアニオン、過酸化物系配位子、及び水を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物の調製）

金属亜酸化物カチオン、カウンターアニオン、及び過酸化物系配位子についてそれぞれ別々の水溶液を調製した。金属亜酸化物カチオンを含む水溶液については溶液（Ａ２）、過酸化物系配位子を含む水溶液については溶液（Ｂ２）、カウンターアニオンを含む水溶液については溶液（Ｃ２）と呼ぶ。

５００ｍＬの超純水と混ぜ合わせた０．５モルの$HfOCl_2 \cdot 8H_2O$（２０４．７６ｇ、Ａｌｆａ Ａｅｓａｒ ９８質量%）の溶液を濾過することによって溶液（Ａ２）を調製した。

H_2O_2（水性）（３０質量%、Ｍａｌｌｉｎｃｋｒｏｄｔ Ｂａｋｅｒ）を超純水で希釈して６～８質量%のH_2O_2（水性）溶液を生成することによって溶液（Ｂ２）を調製した。

２～５ｍｏｌ／ＬのH_2SO_4（水性）を含んでなる溶液（Ｃ２）は、保証濃度（Ｆｉｓｃｈｅｒ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ、５ｍｏｌ／Ｌ）で得るか、又は濃厚溶液（９８質量% H_2SO_4、Ｍａｌｌｉｎｃｋｒｏｄｔ Ｂａｋｅｒ）を超純水で希釈して調製した。

溶液（Ａ２）、溶液（Ｂ２）、及び溶液（Ｃ２）をそれぞれ計量して個々の予め清浄化したポリエチレンボトルに入れた。目標の最終金属濃度を得るのに十分な量の超純水を溶液（Ｃ２）に加えた。次いで溶液（Ａ２）を溶液（Ｂ２）に注ぐことによってボトル中の成分を混ぜ合わせ、５分間待ち、次いでこの混ぜ合わせた溶液（Ａ２）及び溶液（Ｂ２）に、溶液（Ｃ２）を注ぎ、さらに５分間待った。

[0127] 上記の方法を用いて４．５ｍＬの溶液（Ａ２）（Ｈｆ含有溶液）、１６．

８７５ｍＬの溶液（Ｂ２）（H_2O_2）、１．８ｍＬの溶液（Ｃ２）（H_2SO_4（水性））、及び６．８２５ｍＬの超純水を混ぜ合わせることによって、０．１５ｍｏｌ／Ｌのハフニウム濃度を有する感活性光線性又は感放射線性組成物（レジスト組成物）（ＳＲ３）３０ｍＬを得た。

[0128] ［比較例３］

再結晶による精製を行っていない、上記感活性光線性又は感放射線性組成物（ＳＲ３）を比較例３の感活性光線性又は感放射線性組成物とした。

[0129] ［実施例５］

（感活性光線性又は感放射線性組成物の再結晶による精製）

上記感活性光線性又は感放射線性組成物の水を２３℃で徐々に濃縮することで再結晶を行い、得られた固形物を濾過により分取し、その後、上記固形物を更に５００ｍＬの超純水と混ぜ合わせ、感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｓ５）を得た。なお、超純水中のナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率はそれぞれ０．０１ｐｐｍであった。

[0130] ＜ナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率の測定＞

各元素濃度が１０質量ｐｐｍに調製されたｓｐｅｘ社製ＩＣＰ汎用混合液ＸＳＴＣ－６２２（３５元素）１０μＬにＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）１０ｍＬを加え希釈し、金属分析用１０質量ｐｐｂ標準液を調製した。

ｐｐｂは、ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｂｉｌｌｉｏｎの略語である。

１質量ｐｐｂは、０．００１質量ｐｐｍである。

また、ＮＭＰの量を変更する以外は金属分析用１０質量ｐｐｂ標準液の調製と同様にして、金属分析用５質量ｐｐｂ標準液を調製した。更に、希釈に使用したＮＭＰを金属分析用０質量ｐｐｂ標準液とした。

不純物としての標的の金属は、ナトリウム（Ｎａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、及び鉄（Ｆｅ）とし、調液した０質量ｐｐｂ、５質量ｐｐｂ、及び１０質量ｐｐｂの各金属分析用標準液をアジレント・テクノロジー社製の誘導結合プラズマ質量分析装置（ＩＣＰ－ＭＳ装置）Ａｇｉｌｅｎｔ７５００ｃｓで測定し、金属濃度検量線を作成した。

次いで、金属分析用標準液を、評価用の感活性光線性又は感放射線性組成物に変更した以外は、上記と同様の手法により、感活性光線性又は感放射線性組成物のナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率（感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対する含有率）を測定した。

[0131] 比較例１及び２の感活性光線性又は感放射線性組成物（ＳＲ１）及び（ＳＲ２）、実施例１～４の感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｓ１）～（Ｓ４）を用いて、下記パターン形成法１によりパターンを形成した。

[0132] （パターン形成法１）

基板として２５ｍｍ×２５ｍｍのシリコンウエハを使用した。シリコンウエハの表面を１０分サイクルで紫外オゾンにより前処理した。選択した感活性光線性又は感放射線性組成物を、ウエハ上に４５００ｒｐｍで３０秒間スピンコートし感活性光線性又は感放射線性膜（レジスト膜）を形成した。この感活性光線性又は感放射線性膜が形成されたウエハを１００℃で２分間プレ露光ベークした。これにより、厚さ２２ｎｍの感活性光線性又は感放射線性膜を形成した。

この感活性光線性又は感放射線性膜に、ＥＵＶレーザー供給源を有するリソグラフィ加工システム（Ｅｘｉｔｅｃｈ社製　ＭＥＴ，ＮＡ０．３）を用いて、パターンマスクを介して波長１３．５ｎｍの光線を１０１ｍＪ／ｃｍ^{2}照射した。照射後、１６５℃で２分間露光後ベーク（ＰＥＢ）した。パドル現像法を用いて、ＰＥＢ後の感活性光線性又は感放射線性膜を酢酸ブチルで現像し、そのままスピン乾燥後、最後に２００℃で５分間加熱した。

[0133] 比較例３の感活性光線性又は感放射線性組成物（ＳＲ３）及び実施例５の感活性光線性又は感放射線性組成物（Ｓ５）を用いて、下記パターン形成法２によりパターンを形成した。

[0134] （パターン形成法２）

基板として８インチシリコンウエハを使用した。シリコンウエハの表面を塩基性界面活性剤、酸性界面活性剤、O_2プラズマ、紫外オゾン、ピラニアエッチング液又はＤＭＳＯ（ジメチルスルホキシド）により前処理した。続い

て前処理後のシリコンウエハを２２５℃まで加熱してその表面を親水性にした。ウエハをスピンコーター上に装填し、感活性光線性又は感放射線性組成物をウエハの中心に定量吐出した。定量吐出される感活性光線性又は感放射線性組成物の量は、所望の塗り厚およびウエハのサイズに基づいて選択した。スピンコーターを１００ｒｐｍで５秒間回転してウエハ全体に感活性光線性又は感放射線性組成物を散布し、次いで３０００ｒｐｍで３０秒間回転して感活性光線性又は感放射線性膜（レジスト膜）を形成した。この感活性光線性又は感放射線性膜が形成されたウエハをプレ露光ベークに１００℃で０．１分間かけた。これにより、感活性光線性又は感放射線性膜を厚さ５０ｎｍで形成させた。

この感活性光線性又は感放射線性膜に、ＥＵＶレーザー供給源を有するリソグラフィ加工システム（Ｅｘｉｔｅｃｈ社製　ＭＥＴ，ＮＡ０．３）を用いて、パターンマスクを介して波長１３．５ｎｍの光線を照射した。照射後、ホットプレート上で、１００℃で１分間露光後ベークにかけた。パドル現像法を用いて、感活性光線性又は感放射線性膜を２．３８質量％水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）水溶液で現像した。具体的には、現像液を感活性光線性又は感放射線性膜と２０秒間接触させ、次いで現像後のパターンを水でリンスし、乾燥した。

１インチは２５．４ｍｍである。

使用するパターンマスクとしては、ＥＵＶの不要な反射を抑える遮光帯をパターン外周部に配置されているマスクを使用しても良く、この遮光帯の掘り込みの底に、微細な凸凹を設けたマスクを使用しても良い。このようなマスクを使用することで、「アウト・オブ・バンド光」を抑えて回路パターンを形成することができる。

[0135] ［実施例６］

現像液を酢酸イソアミルに変更し、現像後のウエハを４－メチル－２－ペンタノールをリンス液として用いてリンスした以外は、実施例１と同様の方法でパターンを得た。

[0136] ［実施例７］

現像液を酢酸イソアミルに変更し、現像後のウエハをジ－ｎ－ブチルエーテルをリンス液として用いてリンスした以外は、実施例１と同様の方法でパターンを得た。

[0137] ［実施例８］

現像液を酢酸イソアミルに変更し、現像後のウエハをウンデカンをリンス液として用いてリンスした以外は、実施例１と同様の方法でパターンを得た。

[0138] ［実施例９］

現像液を１．０質量％のＫＯＨを添加剤として含む、２．３８質量％水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）水溶液に変更した以外は、実施例５と同様の方法でパターンを得た。

[0139] ＜解像力＞

線幅２０ｎｍ、１８ｎｍ、１６ｎｍ、１５ｎｍ、１４ｎｍ、及び１３ｎｍの１：１ラインアンドスペースパターンの解像状況を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製Ｓ－９３８０ＩＩ）を用いて観察した。問題なく解像しているものをＡとし、それ以外は下記基準に基づき、Ｂ、Ｃと記載した。より小さいサイズのパターンが解像しているほど、解像性能が良好なことを示す。

Ａ：解像

Ｂ：部分的に非解像（線幅を測定することは可能）

Ｃ：非解像（線幅測定が困難）

[0140] ＜残渣欠陥＞

上記の方法にて得られた線幅２０ｎｍの１：１ラインアンドスペースパターンのパターン形状を、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製Ｓ－９３８０ＩＩ）によって観察して、残渣欠陥の個数を求めた。観察箇所を１μｍずつずらしながら、１０００枚の写真撮影を行い、パターン上に確認された残渣欠陥の個数をカウントした。残渣欠陥の個数が小さいほど性能が良好であ

ることを示す。

[0141] 実施例及び比較例の濾過方法及び評価結果を下記表１に示す。

[0142] [表1]

【表１】

	再結晶の有無	金属含有率(質量ppm)			評価結果						
		Na	Mg	Fe	20nm解像性	18nm解像性	16nm解像性	15nm解像性	14nm解像性	13nm解像性	残渣欠陥の数(個)
実施例1	有り/1回	10	10	1	A	A	A	A	B	B	50
実施例2	有り/2回	1	1	0.3	A	A	A	A	A	B	5
実施例3	有り/1回	45	13	2	A	A	A	A	B	B	50
実施例4	有り/3回	0.1	0.2	0.1	A	A	A	A	A	B	3
実施例5	有り/1回	45	43	34	A	A	A	B	B	B	50
実施例6	有り/1回	10	10	1	A	A	A	A	B	B	52
実施例7	有り/1回	10	10	1	A	A	A	A	A	B	45
実施例8	有り/1回	10	10	1	A	A	A	A	A	A	40
実施例9	有り/1回	45	43	34	A	A	B	B	B	B	75
比較例1	なし	1000	60	10	A	A	B	C	C	C	468
比較例2	なし	1400	200	240	A	B	C	C	C	C	750
比較例3	なし	5000	2000	450	B	C	C	C	C	C	1000

※表１中の金属含有率は感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対しての値である。

[0143] 実施例１～９の感活性光線性又は感放射線性組成物はナトリウムの含有率、マグネシウムの含有率、及び鉄の含有率が、それぞれ感活性光線性又は感

放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、解像性が良好で、かつ残渣欠陥が少ない。

[0144] 実施例１～４、６～８（有機溶剤現像）において、現像液またはリンス液を明細書に記載した２種以上を混合した液としても同様の効果が得られる。

また、明細書に記載した精製方法で金属含有率を低減しても同様の効果が得られる。

[0145] 実施例で使用した感活性光線性又は感放射線性組成物に明細書に記載の塩基性化合物、紫外線吸収剤、界面活性剤、及びその他の添加剤から選ばれる少なくとも１種を加えても同様の効果が得られる。

請求の範囲

[請求項1] 金属原子を有するカチオン及び配位子を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物であって、

ナトリウムの含有率が、前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

マグネシウムの含有率が、前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

鉄の含有率が、前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下である、

感活性光線性又は感放射線性組成物。

[請求項2] 前記感活性光線性又は感放射線性組成物が、前記金属原子の亜酸化物カチオン、カウンターアニオン、過酸化物系配位子、及び水を含有する、請求項１に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[請求項3] 前記感活性光線性又は感放射線性組成物が、前記金属原子を有する前記カチオン、有機系配位子、及び有機溶剤を含有する、請求項１に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[請求項4] 前記金属原子がハフニウム、ジルコニウム、及びスズから選ばれる少なくとも１種である請求項１～３のいずれか一項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[請求項5] 前記金属原子がハフニウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも１種である請求項１～３のいずれか一項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[請求項6] 前記金属原子がスズである請求項１～３のいずれか一項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[請求項7] 金属原子を有するカチオン及び配位子を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物を、

ナトリウムの含有率が、前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

マグネシウムの含有率が、前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

鉄の含有率が、前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

になるまで精製する工程を含む感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法。

[請求項8] 前記精製する工程が、水又は有機溶剤を用いて前記感活性光線性又は感放射線性組成物を再結晶する工程である請求項７に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法。

[請求項9] 前記水又は前記有機溶剤は、

ナトリウムの含有率が、前記水又は前記有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

マグネシウムの含有率が、前記水又は前記有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

鉄の含有率が、前記水又は前記有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下である、

請求項８に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法。

[請求項10] さらに、誘導結合プラズマ質量分析法を用いて前記感活性光線性又は感放射線性組成物中のナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率を測定する工程を含む請求項７～９のいずれか一項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法。

[請求項11] 金属原子を有するカチオン及び配位子を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法であって、

ナトリウムの含有率が、前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

マグネシウムの含有率が、前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下、

鉄の含有率が、前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分

に対して５０質量ｐｐｍ以下、

となる精製により得られた材料を用いて感活性光線性又は感放射線性組成物を調製する工程を有する感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法。

[請求項12] 前記精製が、水又は有機溶剤を用いて前記材料を再結晶することにより行われる請求項１１に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法。

[請求項13] 前記水又は前記有機溶剤は、

ナトリウムの含有率が、前記水又は前記有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

マグネシウムの含有率が、前記水又は前記有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下であり、

鉄の含有率が、前記水又は前記有機溶剤に対して５０質量ｐｐｍ以下である、

請求項１２に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法。

[請求項14] さらに、誘導結合プラズマ質量分析法を用いて前記感活性光線性又は感放射線性組成物中のナトリウム、マグネシウム、及び鉄の含有率を測定する工程を含む請求項１１～１３のいずれか一項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法。

[請求項15] 請求項７～１０のいずれか一項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法、又は請求項１１～１４のいずれか一項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法を含むパターン形成方法。

[請求項16] 請求項１５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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *G03F7/20*(2006.01)i, *G03F7/26*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/004, G03F7/20, G03F7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 2015/0056542 A1 (Inpria Corp.), 26 February 2015 (26.02.2015), claims; examples; paragraph [0051] & JP 2016-530565 A & WO 2015/026482 A2 & TW 201527872 A & CN 105579906 A & KR 10-2016-0082969 A	1-7,9,11,13, 15-16 10,14 8,12
X Y A	JP 2011-253185 A (Inpria Corp.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims; examples & US 2011/0293888 A1 claims; examples & EP 2392969 A2 & CN 102269929 A & KR 10-2011-0132288 A & TW 201222144 A	1-5,7,9,11, 13,15-16 10,14 6,8,12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
24 May 2017 (24.05.17)	06 June 2017 (06.06.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office	Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010295

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-224793 A (Maruzen Petrochemical Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), claims; examples; paragraph [0003] & US 2012/0271020 A1 claims; examples; paragraph [0003] & KR 10-2015-0127803 A	10,14
Y	JP 2015-214521 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 December 2015 (03.12.2015), claims; examples; paragraphs [0002], [0069] (Family: none)	10,14
A	JP 2013-048252 A (The State of Oregon Acting by and Through the State Board of Higher Education on Behalf of Oregon State University), 07 March 2013 (07.03.2013), claims; examples (Family: none)	1-16
A	JP 07-074073 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 March 1995 (17.03.1995), claims; examples (Family: none)	1-16

Object to be covered by this search:

Claim 1 relates to "an active light sensitive or radiation sensitive composition which contains cations having a metal atom and ligands", and specifies the contents of sodium, magnesium and iron (50 ppm by mass or less relative to the total solid content).

Incidentally, it is set forth that iron (Fe) can be selected as the "metal atom" in paragraphs [0013] and [0014] of the description. In this case, however, there is the potential for inconsistency with the requirement of claim 1 for limiting the iron content to 50 ppm by mass or less relative to the total solid content of the composition.

Consequently, the invention of claim 1 is unclear.

The above-said opinion may be also applied to the inventions of claims 2-3 referring to claim 1.

Further, also the invention of claim 7 in which there is a similar statement is unclear.

The above-said opinion may be also applied to the inventions of claims 8-16 referring to claim 7.

Consequently, iron (Fe) is excluded from the "cations having a metal atom" on which this international search has been carried on.

Since claim 1 relates to "an active light sensitive or radiation sensitive composition which contains cations having a metal atom and ligands", it is considered that, for example, a "photosensitive resin composition" to which a metal complex is added as an additive is included within the scope of claim 1.

The examples of the present invention, however, include only active light sensitive or radiation sensitive compositions which enable the formation of a pattern by means of a phenomenon set forth in paragraph [0072] of the description. Consequently, it is not clear whether every resist composition other than the above-described composition is able to similarly solve the problem addressed by the present invention or not even by taking the common technical knowledge into consideration.

Consequently, it is not considered that the contents set forth in the description can be extended or generalized to the range of the invention of claim 11 even if taking technical common knowledge at the time of filing of this application into consideration.

The above-said opinion may be also applied to the inventions of claims 2-6 referring to claim 1.

Further, on account of similar reason, the contents set forth in the description cannot be extended or generalized to the range of the invention of claim 7.

The above-said opinion may be also applied to the inventions of claims 8-16 referring to claim 7.

Consequently, this international search has been carried out only on the technical field of active light sensitive or radiation sensitive compositions which enable the formation of a pattern by means of a phenomenon set forth in paragraph [0072] of the description.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１０２９５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i

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））

Int.Cl.　G03F7/004, G03F7/20, G03F7/26

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

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
X	US 2015/0056542 A1 (INPRIA CORP.) 2015.02.26, Claims, Examples, [0051]	1-7, 9, 11, 13, 15-16
Y	& JP 2016-530565 A & WO 2015/026482 A2 & TW 201527872 A	10, 14
A	& CN 105579906 A & KR 10-2016-0082969 A	8, 12
X	JP 2011-253185 A (インプリア・コーポレイション) 2011.12.15, 特許請求の範囲, 実施例	1-5, 7, 9, 11, 13, 15-16
Y	& US 2011/0293888 A1, Claims, Examples	10, 14
A	& EP 2392969 A2 & CN 102269929 A & KR 10-2011-0132288 A	6, 8, 12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
２４．０５．２０１７	０６．０６．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	高橋　純平	2H	５７０６
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２０１５年１月）

C（続き）．　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
	& TW 201222144 A	
Y	JP 2012-224793 A（丸善石油化学株式会社）2012.11.15, 特許請求の範囲，実施例，[0003] & US 2012/0271020 A1, Claims, Examples, [0003] & KR 10-2015-0127803 A	10，14
Y	JP 2015-214521 A（三菱レイヨン株式会社）2015.12.03, 特許請求の範囲，実施例，[0002]，[0069] （ファミリーなし）	10，14
A	JP 2013-048252 A（ステイト　オブ　オレゴン　アクティング　バイ　アンド　スルー　ザ　ステイト　ボード　オブ　ハイヤー　エデュケーション　オン　ビハーフ　オブ　オレゴン　ステイト　ユニバーシティー）2013.03.07, 特許請求の範囲，実施例 （ファミリーなし）	1-16
A	JP 07-074073 A（富士写真フイルム株式会社）1995.03.17, 特許請求の範囲，実施例 （ファミリーなし）	1-16

Entegris, EX1004, p. 241

＜調査の対象について＞
　請求項１は、「金属原子を有するカチオン及び配位子を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物」であり、ナトリウム、マグネシウム、鉄の含有率（全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下）を特定したものである。ここで、本願明細書［００１３］～［００１４］には、前記「金属原子」として鉄（Ｆｅ）も選択できることが記載されているが、この場合に、鉄の含有率が組成物の全固形分に対して５０質量ｐｐｍ以下であるという請求項１の要件と矛盾が生じる可能性がある。
　したがって、請求項１に係る発明は、不明確である。
　請求項１を引用する請求項２～３に係る発明についても同様である。
　また、同様の記載が存在する請求項７に係る発明も、不明確である。
　請求項７を引用する請求項８～１６に係る発明についても同様である。
　よって、「金属原子を有するカチオン」のうち、鉄（Ｆｅ）については、調査対象から除外した。

　請求項１は、「金属原子を有するカチオン及び配位子を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物」であるため、例えば、金属錯体が添加物として添加された「感光性樹脂組成物」も請求の範囲に含まれると認められる。しかし、実施例においては、明細書の［００７２］に記載された現象によりパターン形成を可能とする感活性光線性又は感放射線性組成物しか検討されておらず、技術常識を考慮しても、本願発明の課題を、上記組成物以外のあらゆるレジスト組成物においても同様に解決し得るかは明らかでない。
　したがって、出願時の技術常識を考慮しても、請求項１に係る発明の範囲まで、明細書に記載された内容を拡張ないし一般化することはできない。
　請求項１を引用する請求項２～６に係る発明についても同様である。
　また、同様の理由により、請求項７に係る発明の範囲まで、明細書に記載された内容を拡張ないし一般化することはできない。
　請求項７を引用する請求項８～１６に係る発明についても同様である。
　よって、調査は明細書［００７２］に記載された現象によりパターン形成を可能とする感活性光線性又は感放射線性組成物の技術分野に限定して行った。

Entegris, EX1004, p. 242

Espacenet

Bibliographic data: WO2018142888 (A1) — 2018-08-09

METHOD FOR MANUFACTURING LIQUID MEDICINE AND DEVICE FOR MANUFACTURING LIQUID MEDICINE

Inventor(s): KAMIMURA TETSUYA [JP] ± (上村　哲也)

Applicant(s): FUJIFILM CORP [JP] ± (富士フイルム株式会社)

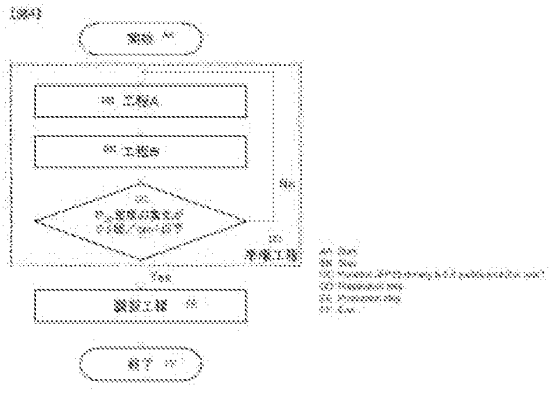
Classification: - international: ***B08B3/08; G03F7/004; G03F7/32; H01L21/027***
- cooperative: **B01D15/361 (EP, US); B01D29/62 (US); B01D36/00 (US); B08B3/08 (EP); G03F7/004 (US); G03F7/16 (EP); G03F7/30 (EP); G03F7/3092 (EP); G03F7/32 (US); H01L21/0274 (US)**

Application number: WO2018JP00741 20180115 Global Dossier

Priority number (s): JP20170016823 20170201

Also published as: JPWO2018142888 (A1) TW201834015 (A) US2019339619 (A1)

Abstract of WO2018142888 (A1)



The present invention addresses the problem of providing a method for manufacturing a liquid medicine, the method being capable of manufacturing a liquid medicine excellent in suppressing the occurrence of defects. The method for manufacturing a liquid medicine of the present invention manufactures a liquid medicine containing an organic solvent by using a manufacturing apparatus, and comprises a step A for washing the production apparatus with a washing liquid and a step B for taking out the washing liquid from the manufacturing apparatus, and further comprises a preparation step for, after carrying out the step A and the step B, performing repeatedly the step A and the step B until the washing liquid taken out from the manufacturing apparatus satisfies the condition 1 below, and a production

step for producing the liquid medicine in the manufacturing apparatus. Condition 1: after applying the washing liquid onto a substrate, variation in densities of particles having a particle diameter of 20 nm or less on the substrate before and after application of the washing liquid is 0.5 particles/cm2 or less.

Entegris, EX1004, p. 244

(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
2018年8月9日(09.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/142888 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
B08B 3/08 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/000741

(22) 国際出願日： 2018年1月15日(15.01.2018)

(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 2017-016823 2017年2月1日(01.02.2017) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 上村 哲也 (**KAMIMURA Tetsuya**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(**WATANABE Mochitoshi** et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 友泉岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

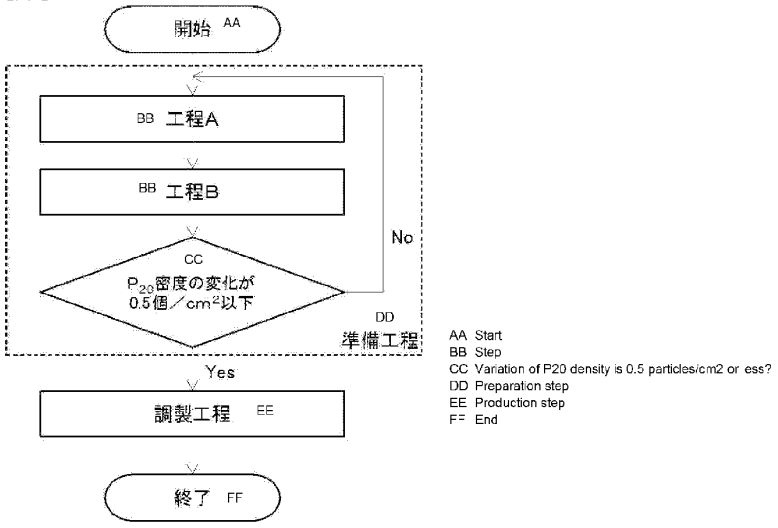
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

WO 2018/142888 A1

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING LIQUID MEDICINE AND DEVICE FOR MANUFACTURING LIQUID MEDICINE

(54) 発明の名称： 薬液の製造方法、及び、薬液の製造装置

[図4]



(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a method for manufacturing a liquid medicine, the method being capable of manufacturing a liquid medicine excellent in suppressing the occurrence of defects. The method for manufacturing a liquid medicine of the present invention manufactures a liquid medicine containing an organic solvent by using a manufacturing apparatus, and comprises a step A for washing the production apparatus with a washing liquid and a step B for taking out the washing liquid from the manufacturing apparatus,

［続葉有］

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

and further comprises a preparation step for, after carrying out the step A and the step B, performing repeatedly the step A and the step B until the washing liquid taken out from the manufacturing apparatus satisfies the condition 1 below, and a production step for producing the liquid medicine in the manufacturing apparatus. Condition 1: after applying the washing liquid onto a substrate, variation in densities of particles having a particle diameter of 20 nm or less on the substrate before and after application of the washing liquid is 0.5 particles/cm^2 or less.

(57) 要約:本発明は、優れた欠陥抑制性能を有する薬液を製造することができる薬液の製造方法を提供することを課題とする。本発明の薬液の製造方法は、製造装置を用いて有機溶剤を含有する薬液を製造する、薬液の製造方法であって、洗浄液を用いて製造装置を洗浄する工程Ａと、製造装置から、洗浄液を取り出す工程Ｂと、を有し、工程Ａ、及び、工程Ｂを行った後、製造装置から取り出した洗浄液が下記条件１を満たすまで、工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施する、準備工程と、製造装置にて、薬液を調製する、調製工程と、を有する。条件１:洗浄液を基板上に塗布し、洗浄液の塗布前後での基板上における２０ｎｍ以下の粒子径のパーティクルの密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であること。

明　細　書

発明の名称 ： 薬液の製造方法、及び、薬液の製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、薬液の製造方法、及び、薬液の製造装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造には、フォトリソグラフィー法が用いられている。フォトリソグラフィー法においては、半導体ウェハ（以下、「ウェハ」ともいう。）等の基板をプリウェットし、次に、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「レジスト組成物」ともいう。）を塗布し、レジスト膜を形成する。更に、形成されたレジスト膜を露光し、露光されたレジスト膜を現像して、現像後のレジスト膜をリンスして、ウェハ上にレジストパターンが形成される。

近時、半導体デバイスの微細化に伴い、フォトリソグラフィー法における欠陥の抑制が求められている。具体的には、プリウェット、レジスト膜形成、現像、及び、リンスの各工程においてウェハ上の欠陥の発生をより抑制することができる薬液が求められている。

特許文献１には粒径が０．３μｍ以上のパーティクルの密度が３０個／ｍＬ以下である現像液及びリンス液を用いたパターン形成方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１２－４７８９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者は、特許文献１に記載された現像液及びリンス液について検討したところ、欠陥抑制性能が、近時要求される水準に達していないという問題があることを明らかとした。

[0005] そこで、本発明は、優れた欠陥抑制性能を有する薬液を製造できる（以下、「本発明の効果を有する」ともいう。）薬液の製造方法の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0007] ［１］ 製造装置を用いて有機溶剤を含有する薬液を製造する、薬液の製造方法であって、洗浄液を用いて製造装置を洗浄する工程Ａと、製造装置から、洗浄液を取り出す工程Ｂと、を有し、工程Ａ、及び、工程Ｂを行った後、製造装置から取り出した洗浄液が下記条件１を満たすまで、工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施する、準備工程と、製造装置にて、薬液を調製する、調製工程と、を有する薬液の製造方法。

条件１：洗浄液を基板上に塗布し、洗浄液の塗布前後での基板上における２０ｎｍ以下の粒子径のパーティクルの密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であること。

［２］ 準備工程において、製造装置から取り出した洗浄液が、更に、以下の追加条件２を満たすまで、工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施する、［１］に記載の薬液の製造方法。

追加条件２：洗浄液を基板上に塗布し、洗浄液の塗布前後での基板上における２０ｎｍを超え、１００ｎｍ以下の粒子径のパーティクルの密度の変化が０．０４個／ｃｍ^{2}以下であること。

［３］ 製造装置が、タンクを備え、タンク内の接液部が電解研磨されたステンレス鋼から形成され、接液部における、Ｆｅの含有量に対するＣｒの含有量の含有質量比が０．５を超え、３．５未満である、［１］又は［２］に記載の薬液の製造方法。

［４］ 準備工程において、製造装置から取り出した洗浄液が、更に、以下の追加条件３を満たすまで、工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施する、［１］～［３］のいずれかに記載の薬液の製造方法。

追加条件３：洗浄液中における、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｐｂ、及び、Ｎｉをそれぞれ含有する不純物金属の含有量が、それぞれ０．００１～１０質量ｐｐｔであること。

［５］　準備工程において、製造装置から取り出した洗浄液が、更に、以下の追加条件４を満たすまで、工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施する、［１］～［４］のいずれかに記載の薬液の製造方法。

追加条件４：洗浄液中の沸点が２５０℃以上の有機不純物の含有量が０．００１～１０質量ｐｐｍであること。

［６］　有機不純物が、式（１）～（７）からなる群から選択される少なくとも１種を含有する、［５］に記載の薬液の製造方法。

［７］　製造装置が、ろ過装置を備え、準備工程において、工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施する際に、工程Ａで既に使用された洗浄液を、ろ過装置でろ過し、ろ過された洗浄液を再度、新たな工程Ａで使用する、［１］～［６］のいずれかに記載の薬液の製造方法。

［８］　ろ過装置が、除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタ、及び、金属イオン吸着部材からなる群から選択される少なくとも１種のろ過部材を含有する、［７］に記載の薬液の製造方法。

［９］　ろ過部材が、除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタ、及び、金属イオン吸着部材を含有する、［８］に記載の薬液の製造方法。

［１０］　金属イオン吸着部材が、イオン交換可能な金属イオン吸着フィルタを含有し、金属イオン吸着フィルタが、表面に酸基を含有する、［８］、又は、［９］に記載の薬液の製造方法。

［１１］　洗浄液のハンセン溶解度パラメータの寄与率と、有機溶剤のハンセン溶解度パラメータの寄与率との差が０～３０である、［１］～［１０］のいずれかに記載の薬液の製造方法。

［１２］　薬液が、プリウェット液、現像液、及び、感活性光線性又は感放射線性組成物に含有される溶剤からなる群から選択される少なくとも１種である、［１］～［１１］のいずれかに記載の薬液の製造方法。

［１３］　有機溶剤を含有する薬液を製造する薬液の製造装置であって、有機溶剤を収容するタンクと、タンクと供給管路により接続され、タンクから排出された有機溶剤をろ過するろ過部と、ろ過部から排出された有機溶剤をタンクに収容する循環管路と、循環管路に設けられ、薬液を排出する排出部と、タンク、供給管路、及び、循環管路からなる群から選択される少なくとも１箇所に設けられ、製造装置を洗浄するための洗浄液の少なくとも一部を取り出すための洗浄液モニタリング部と、を備える、薬液の製造装置。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、優れた欠陥抑制性能を有する薬液を製造することができる薬液の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施形態に係る薬液の製造方法に用いることができる製造装置の一形態を表す概略図である。

[図2]本発明の実施形態に係る薬液の製造方法に用いることができる製造装置の他の形態を表す概略図である。

[図3]ハンセン溶解度パラメータにおける、分散項の寄与率、分極項の寄与率、及び、水素結合項の寄与率のそれぞれを頂点とする三角図である。

[図4]第一確認工程を有する本発明の実施形態に係る薬液の製造方法のフロー図である。

[図5]第二確認工程を有する本発明の他の実施形態に係る薬液の製造方法のフロー図である。

[図6]第二確認工程を有する本発明の実施形態に係る薬液の製造方法のフロー図である。

[図7]第三確認工程を有する本発明の実施形態に係る薬液の製造方法のフロー図である。

[図8]第三確認工程を有する本発明の他の実施形態に係る薬液の製造方法のフロー図である。

[図9]第四確認工程を有する本発明の実施形態に係る薬液の製造方法のフロー

図である。

[図10]第四確認工程を有する本発明の他の実施形態に係る薬液の製造方法のフロー図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

また、本発明において「準備」というときには、特定の材料を合成又は調合して備えることのほか、購入等により所定の物を調達することを含む意味である。

また、本発明において、「ｐｐｍ」は「parts-per-million（１０$^{-6}$）」を意味し、「ｐｐｂ」は「parts-per-billion（１０$^{-9}$）」を意味し、「ｐｐｔ」は「parts-per-trillion（１０$^{-12}$）」を意味し、「ｐｐｑ」は「parts-per-quadrillion（１０$^{-15}$）」を意味する。

また、本発明において、１Å（オングストローム）は、０．１ｎｍに相当する。

また、本発明における基（原子群）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、本発明の効果を損ねない範囲で、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「炭化水素基」とは、置換基を有さない炭化水素基（無置換炭化水素基）のみならず、置換基を有する炭化水素基（置換炭化水素基）をも包含するものである。このことは、各化合物についても同義である。

また、本発明における「放射線」とは、例えば、遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ；Extreme ultraviolet）、Ｘ線、又は、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。本発明中における「

露光」とは、特に断らない限り、遠紫外線、Ｘ線又はＥＵＶ等による露光のみならず、電子線又はイオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0011] ［薬液の製造方法］

本発明の実施形態に係る薬液の製造方法は、製造装置を用いて有機溶剤を含有する薬液を製造する、薬液の製造方法であって、以下の工程を有する。

・準備工程

・調製工程

更に、準備工程は、

・洗浄液を用いて製造装置を洗浄する工程Ａ

・製造装置から、洗浄液を取り出す工程Ｂ

と、を有し、工程Ａ、及び、工程Ｂを行った後、製造装置から取り出した洗浄液が条件１を満たすまで、工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施する。

なお、条件１は以下のとおりである。

条件１：洗浄液を基板上に塗布し、基板上における洗浄液の塗布前後での２０ｎｍ以下の粒子径のパーティクルの密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であること。

[0012] 高い純度が要求される半導体製造プロセスで用いられる薬液の分野では、基板上の２０ｎｍ以下のパーティクルの数を低減することが重要である、という発明者の知見に基づき本発明は完成された。

本発明の実施形態に係る薬液の製造方法によれば、予め製造装置を洗浄液で洗浄し、２０ｎｍ以下のパーティクルを除去しているため、優れた欠陥抑制性能を有する薬液を提供することができる。

[0013] 以下では、まず、薬液について説明し、その後、図を用いて上記製造装置について説明し、次に、上記薬液の製造方法について、工程ごとに説明する。

[0014] 〔薬液〕

薬液は有機溶剤を含有する。薬液中における有機溶剤の含有量としては特に制限されないが、一般に薬液の全質量に対して、９７．０～９９．９９９

質量％が好ましく、９９．９～９９．９９９質量％が好ましい。有機溶剤は１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。２種以上の有機溶剤を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

なお、本明細書において、有機溶剤とは、上記薬液の全質量に対して、１成分あたり１００００質量ｐｐｍを超えた含有量で含有される液状の有機化合物を意図する。つまり、本明細書においては、上記薬液の全質量に対して１００００質量ｐｐｍを超えて含有される液状の有機化合物は、有機溶剤に該当するものとする。

なお、本明細書において液状とは、２５℃、大気圧下において、液体であることを意味する。

[0015] 上記有機溶剤の種類としては特に制限されず、公知の有機溶剤を用いることができる。有機溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数４～１０）、環を有してもよいモノケトン化合物（好ましくは炭素数４～１０）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、及び、ピルビン酸アルキル等が挙げられる。

また、有機溶剤としては、例えば、特開２０１６－５７６１４号公報、特開２０１４－２１９６６４号公報、特開２０１６－１３８２１９号公報、及び、特開２０１５－１３５３７９号公報に記載のものを用いてもよい。

[0016] 有機溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、シクロペンタノン（ＣｙＰｎ）、シクロペンタン（ＣｙＰｅ）、酢酸ブチル（ｎＢＡ）、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）、シクロヘキサン（ＣｙＨｅ）、シクロヘキサノン（ＣｙＨｘ）、乳酸エチル（ＥＬ）、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル（ＨＢＭ）、シクロペンタノンジメチルアセタール（ＤＢＣＰＮ）、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、炭酸エチレン（ＥＣ）、炭酸プロピレン（ＰＣ）、１－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、ｉＡＡ（酢酸

イソアミル）、２－プロパノール（ＩＰＡ）、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、及び、４－メチル－２－ペンタノール（ＭＩＢＣ）からなる群から選択される少なくとも１種を含有することが好ましく、ＰＧＭＥＡ、ＭＩＢＣ、ｎＢＡ、ＰＧＭＥ、ＣｙＨｅ、ＧＢＬ、ＥＬ、ＤＭＳＯ、ｉＡＡ、ＨＢＭ、ＰＣ、及び、ＣｙＰｅからなる群から選択される少なくとも１種を含有することがより好ましい。なお、有機溶剤は１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0017] 薬液は、有機溶剤以外のその他の成分を含有してもよい。その他の成分としては、例えば、金属不純物、有機不純物、界面活性剤、及び、水等が挙げられる。

[0018] 〔製造装置〕

図１は本発明の実施形態に係る薬液の製造方法に用いることができる製造装置の一形態を表す概略図である。製造装置１００は、タンク１０１を備え、タンク１０１は後述する洗浄液、及び／又は、有機溶剤を供給するための供給口１０２を備える。製造装置１００は、ろ過装置１０５を備え、タンク１０１とろ過装置１０５とは、供給管路１０９で連結され、タンク１０１とろ過装置１０５との間を流体（洗浄液、有機溶剤、及び、薬液等）を移送できるようになっている。供給管路１０９には、弁１０３、及び、ポンプ１０４が配置されている。図１において、製造装置１００は、タンク１０１と、ろ過装置１０５とを備えるが、本発明の実施形態に係る薬液の製造方法に用いることができる製造装置としては、これに制限されない。

[0019] 製造装置１００において、供給口１０２から供給された流体は、弁１０３、及び、ポンプ１０４を経てろ過装置１０５に流入する。ろ過装置１０５から排出された流体は、循環管路１１０を経て、タンク１０１に収容される。

製造装置１００は、循環管路１１０に薬液を排出する排出部１１１を備える。排出部１１１１は、弁１０７と、容器１０８を備え、循環管路に設けられた弁１０６と、上記弁１０７の切り替えによって、製造された薬液を容器１０８に収容できるようになっている。また、弁１０７には切り替え可能な

管路１１３が接続されており、この管路１１３を経て循環洗浄後の洗浄液を製造装置１００外へと排出することができる。循環洗浄後の洗浄液には、パーティクル、及び、金属不純物等が含有されている場合があり、洗浄液を装置外へ排出する管路１１３を備える製造装置１００によれば、容器１０８の充填部分等を汚染することがなく、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液を得ることができる。

[0020] 更に、製造装置１００は、循環管路１１０に、洗浄液モニタリング部１１２を備える。図１において、製造装置１００は、循環管路１１０に洗浄液モニタリング部１１２を備えるが、本発明の実施形態に係る薬液の製造方法に用いることができる製造装置としてはこれに制限されない。洗浄液モニタリング部１１２は、供給管路１０９に備えられていてもよいし、供給管路１０９と循環管路１１０に備えられていてもよい。なお、製造装置１００において、洗浄液モニタリング部１１２は、循環管路１１０中に直接備えられているが、本発明の実施形態に係る薬液の製造方法に用いることができる製造装置としてはこれに制限されない。洗浄液モニタリング部は、タンク１０１に備えられてもよいし、弁１０６が切替可能な弁である場合には、弁１０６から分岐させた図示しない管路に備えられてもよいし、又は、管路中に備えられた図示しない流体の一時収容タンク（タンク１０１とは異なる。）に備えられていてもよい。環境中からの不純物の混入がより抑制された薬液がえられる点で、洗浄液モニタリング部は、清浄な環境（クリーンルーム、及び、クリーンブース等）内に備えられることが好ましい。洗浄液モニタリング部を清浄な環境に備えることが容易である点で、製造装置１００としては、洗浄液モニタリング部を、循環管路１１０、又は、管路中に備えられた図示しない流体の一時収容タンクに備えることがより好ましい。また、製造装置１００としては、精製後の薬液の状態に近く、不純物の量を精度よく評価できる観点から、排出部１１１の管路１１３に、洗浄液モニタリング部を備えることもより好ましい。

[0021] 図２は、本発明の実施形態に係る薬液の製造方法に用いることができる製

造装置の他の形態を表す概略図である。製造装置２００は、タンク１０１と、ろ過装置１０５とを備え、更に、タンク１０１と管路２０２、管路２０４、及び、管路２０３で接続され、上記各管路を通じてタンク１０１との間で流体を移送できるように配置された蒸留塔２０１を備える。また、一方で、本発明の実施形態に係る薬液の製造方法に用いることができる製造装置としては、ろ過装置１０５、及び／又は、蒸留塔２０１を必ずしも備えていなくてもよいし、一方で、更に、管路２０３で蒸留塔２０１と接続された反応容器等を備えていてもよい。

[0022] 製造装置２００において、管路２０３を経て蒸留塔２０１に供給された流体は、蒸留塔２０１で蒸留される。蒸留された流体は管路２０２を経て、タンク１０１に収容される。供給管路１０９には、弁１０３、及び、弁２０６が備えられ、管路２０４に備えられた弁２０５との切り替えによって、タンク１０１から排出された流体を、ろ過装置１０５に流入できるようになっている。

また、製造装置２００においては、タンク１０１から排出された流体を再び蒸留塔２０１に流入することもできる。その場合、上記の弁１０３、弁２０６、及び、弁２０５の切り替えによって、管路２０４から、弁２０７、及び、管路２０３を経て流体が蒸留塔２０１に流入する。

[0023] 製造装置の接液部（接液部の定義については後述する。）の材料としては特に制限されないが、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られる点で、非金属材料、及び、電解研磨された金属材料からなる群から選択される少なくとも１種から形成されることが好ましい。なお、本明細書において、「接液部」とは、流体が接する可能性がある部位（例えば、タンク内面、及び、管路内面等）で、かつ、その表面から厚み１００ｎｍの領域を意味する。

[0024] 上記金属材料としては、特に制限されず、公知の材料を用いることができる。

金属材料としては、例えば、クロム及びニッケルの含有量の合計が金属材料全質量に対して２５質量％超である金属材料が挙げられ、なかでも、３０

質量％以上がより好ましい。金属材料におけるクロム及びニッケルの含有量の合計の上限値としては特に制限されないが、一般に９０質量％以下が好ましい。

金属材料としては例えば、ステンレス鋼、及び、ニッケル－クロム合金等が挙げられる。

[0025] ステンレス鋼としては、特に制限されず、公知のステンレス鋼を用いることができる。なかでも、ニッケルを８質量％以上含有する合金が好ましく、ニッケルを８質量％以上含有するオーステナイト系ステンレス鋼がより好ましい。オーステナイト系ステンレス鋼としては、例えばＳＵＳ（Steel Use Stainless）３０４（Ｎｉ含有量８質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３０４Ｌ（Ｎｉ含有量９質量％、Ｃｒ含有量１８質量％）、ＳＵＳ３１６（Ｎｉ含有量１０質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、及びＳＵＳ３１６Ｌ（Ｎｉ含有量１２質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）等が挙げられる。

[0026] ニッケル－クロム合金としては、特に制限されず、公知のニッケル－クロム合金を用いることができる。なかでも、ニッケル含有量が４０～７５質量％、クロム含有量が１～３０質量％のニッケル－クロム合金が好ましい。

ニッケル－クロム合金としては、例えば、ハステロイ（商品名、以下同じ。）、モネル（商品名、以下同じ）、及びインコネル（商品名、以下同じ）等が挙げられる。より具体的には、ハステロイＣ－２７６（Ｎｉ含有量６３質量％、Ｃｒ含有量１６質量％）、ハステロイ－Ｃ（Ｎｉ含有量６０質量％、Ｃｒ含有量１７質量％）、ハステロイＣ－２２（Ｎｉ含有量６１質量％、Ｃｒ含有量２２質量％）等が挙げられる。

また、ニッケル－クロム合金は、必要に応じて、上記した合金の他に、更に、ホウ素、ケイ素、タングステン、モリブデン、銅、及び、コバルト等を含有していてもよい。

[0027] 金属材料を電解研磨する方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、特開２０１５－２２７５０１号公報の００１１～００１４段落、及び、特開２００８－２６４９２９号公報の００３６～００

４２段落等に記載された方法を用いることができる。

[0028] 金属材料は、電解研磨されることにより表面の不動態層におけるクロムの含有量が、母相のクロムの含有量よりも多くなっているものと推測される。そのため、接液部が電解研磨された金属材料から形成された製造装置からは、有機溶剤中に金属原子を含有する金属不純物が流出しにくいため、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液を得ることができるものと推測される。

なお、金属材料はバフ研磨されていてもよい。バフ研磨の方法は特に制限されず、公知の方法を用いることができる。バフ研磨の仕上げに用いられる研磨砥粒のサイズは特に制限されないが、金属材料の表面の凹凸がより小さくなりやすい点で、＃４００以下が好ましい。なお、バフ研磨は、電解研磨の前に行われることが好ましい。

[0029] より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られる点で、接液部は電解研磨されたステンレス鋼から形成されることが好ましい。特に、製造装置がタンクを備える場合、タンクの接液部が電解研磨されたステンレス鋼から形成されることがより好ましい。接液部におけるＦｅの含有量に対するＣｒの含有量の含有質量比（以下、「Ｃｒ／Ｆｅ」ともいう。）としては特に制限されないが、一般に、０．５～４が好ましく、なかでも、薬液中に金属不純物、及び／又は、有機不純物がより溶出しにくい点で、０．５を超え、３．５未満がより好ましく、０．７以上、３．０以下がより好ましい。Ｃｒ／Ｆｅが０．５を超えると、タンク内からの金属溶出をより抑えやすく、Ｃｒ／Ｆｅが３．５未満だとパーティクルの原因となる接液部のはがれ等がより起きにくい。

上記金属材料中のＣｒ／Ｆｅを調整する方法としては特に制限されず、金属材料中のＣｒ原子の含有量を調整する方法、及び、電解研磨により、研磨表面の不動態層におけるクロムの含有量が、母相のクロムの含有量よりも多くする方法等が挙げられる。

[0030] （ろ過装置）

製造装置は、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られやすい点で、

ろ過装置を備えることが好ましい。ろ過装置が含有するろ過部材としては特に制限されないが、孔径が２０ｎｍ以下のフィルタ、及び、金属イオン吸着部材からなる群から選択される少なくとも１種が好ましく、孔径が２０ｎｍ以下のフィルタ、及び、金属イオン吸着部材の両方を含有することがより好ましい。

[0031] ・孔径が２０ｎｍ以下のフィルタ

孔径が２０ｎｍ以下のフィルタは、薬液の原料となる有機溶剤等から、直径２０ｎｍを超えるサイズの粒子を効率的に除去する機能を有する。

なお、フィルタの孔径としては、１～１５ｎｍが好ましく、１～１２ｎｍがより好ましい。孔径が１５ｎｍ以下だと、より微細な粒子を除去でき、孔径が１ｎｍ以上だと、ろ過効率がより向上する。

孔径は、フィルタが除去可能な粒子の最小サイズに影響する。例えば、フィルタの孔径が２０ｎｍである場合には、篩効果により直径２０ｎｍより大きなの粒子を除去可能である。また、フィルタ上にケーキが堆積することにより、又は、フィルタへの粒子の吸着により、直径２０ｎｍ以下の粒子も除去できる場合もある。

フィルタの材質としては、例えば、６－ナイロン、及び６、６－ナイロン等のポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、並びに、フッ素樹脂等が挙げられる。

ポリイミド、及び／又は、ポリアミドイミドは、カルボキシ基、塩型カルボキシ基及び－ＮＨ－結合からなる群より選択される少なくとも１つを有するものであってもよい。耐溶剤性については、フッ素樹脂、ポリイミド及び／又はポリアミドイミドが優れる。また、金属イオンを吸着する観点からは、６－ナイロン、及び６、６－ナイロン等のポリアミドが好ましく、ナイロンがより好ましい。

[0032] ろ過装置は、上記フィルタを複数個有してもよい。ろ過装置がフィルタを複数個有する場合、更に、他方のフィルタとしては、特に制限されないが、孔径が５０ｎｍ以上のフィルタ（例えば、孔径が５０ｎｍ以上の微粒子除去

用の精密濾過膜）が好ましい。被精製物中に、コロイド化した不純物、特に鉄又はアルミニウムのような金属原子を含有するコロイド化した不純物以外にも微粒子が存在する場合には、孔径が２０ｎｍ以下であるフィルタ（例えば、孔径が２０ｎｍ以下の精密濾過膜）を用いて濾過する前に、孔径が５０ｎｍ以上のフィルタ（例えば、孔径が５０ｎｍ以上の微粒子除去用の精密濾過膜）を用いて被精製物のろ過を実施することで、孔径が２０ｎｍ以下であるフィルタ（例えば、孔径が２０ｎｍ以下の精密ろ過膜）のろ過効率が向上し、粒子の除去性能がより向上する。

[0033] ・金属イオン吸着フィルタ

上記ろ過装置は、金属イオン吸着フィルタを有することが好ましい。

金属イオン吸着フィルタとしては特に制限されず、公知の金属イオン吸着フィルタが挙げられる。

なかでも、金属イオン吸着フィルタとしては、イオン交換可能なフィルタが好ましい。ここで、吸着対象となる金属イオンは、特に制限されないが、半導体デバイスの欠陥の原因になりやすいという点から、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ、及び、Ｐｂからなる群から選択される１種を含有する金属のイオンが好ましく、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ、及び、Ｐｂをそれぞれ含有する金属のイオンが好ましい。

金属イオン吸着フィルタは、金属イオンの吸着性能が向上するという観点から、表面に酸基を含有することが好ましい。酸基としては、スルホ基、及び、カルボキシ基等が挙げられる。

金属イオン吸着フィルタを構成する基材（材質）としては、セルロース、ケイソウ土、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、及び、フッ素樹脂等が挙げられる。金属イオンを吸着する効率の観点からは、ナイロンが特に好ましい。

[0034] また、金属イオン吸着フィルタは、ポリイミド及び／又はポリアミドイミドを含有する材質で構成されていてもよい。上記金属イオン吸着フィルタとしては、例えば、特開２０１６－１５５１２１号公報（ＪＰ　２０１６－１

５５１２１）に記載されているポリイミド及び／又はポリアミドイミド多孔質膜が挙げられる。

上記ポリイミド及び／又はポリアミドイミド多孔質膜は、カルボキシ基、塩型カルボキシ基、及び、－ＮＨ－結合からなる群より選択される少なくとも１つを含有するものであってもよい。金属イオン吸着フィルタが、フッ素樹脂、ポリイミド、及び／又は、ポリアミドイミドからなると、より優れた耐溶剤性を有する。

[0035] ・有機不純物吸着フィルタ

ろ過装置は、有機不純物吸着フィルタを更に有してもよい。

有機不純物吸着フィルタとしては特に制限されず、公知の有機不純物吸着フィルタが挙げられる。

なかでも、有機不純物吸着フィルタとしては、有機不純物の吸着性能が向上する点で、有機不純物と相互作用可能な有機物骨格を表面に有すること（言い換えれば、有機不純物と相互作用可能な有機物骨格によって表面が修飾されていること）が好ましい。有機不純物と相互作用可能な有機物骨格としては、例えば、有機不純物と反応して有機不純物を有機不純物吸着フィルタに捕捉できるような化学構造が挙げられる。より具体的には、有機不純物としてｎ－長鎖アルキルアルコール（薬液が１－長鎖アルキルアルコールを含有する場合の構造異性体に該当する）を含む場合には、有機物骨格としては、アルキル基が挙げられる。また、有機不純物としてジブチルヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）を含む場合には、有機物骨格としてはフェニル基が挙げられる。

有機不純物吸着フィルタを構成する基材（材質）としては、活性炭を担持したセルロース、ケイソウ土、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、及び、フッ素樹脂等が挙げられる。

また、有機不純物吸着フィルタには、特開２００２－２７３１２３号公報及び特開２０１３－１５０９７９号公報に記載の活性炭を不織布に固着したフィルタも使用できる。

[0036] 有機不純物吸着フィルタとしては、上記で示した化学吸着（有機不純物と相互作用可能な有機物骨格を表面に有する有機不純物吸着フィルタを用いた吸着）以外に、物理的な吸着方法も適用できる。

例えば、有機不純物としてＢＨＴを含む場合、ＢＨＴの構造は１０オングストローム（＝１ｎｍ）よりも大きい。そのため、孔径が１ｎｍの有機不純物吸着フィルタを用いることで、ＢＨＴはフィルタの孔を通過できない。つまり、ＢＨＴは、フィルタによって物理的に捕捉されるので、被精製物中から除去される。このように、有機不純物の除去は、化学的な相互作用だけでなく物理的な除去方法を適用することでも可能である。ただし、この場合には、３ｎｍ以上の孔径のフィルタが「粒子除去フィルタ」として用いられ、３ｎｍ未満の孔径のフィルタが「有機不純物吸着フィルタ」として用いられる。

[0037] （その他の装置）

製造装置は上記以外の装置を備えていてもよい。製造装置が備えていてもよい装置として、例えば、反応容器、及び、イオン交換ユニット等が挙げられる。

イオン交換ユニットとしては特に制限されず、公知のイオン交換ユニットを用いることができる。イオン交換ユニットとしては、例えば、塔状の容器内にイオン交換樹脂を収容したもの、及び、イオン吸着膜等が挙げられる。

[0038] イオン交換工程の一形態としては、イオン交換樹脂としてカチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂を単床で設けたもの、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂とを複床で設けたもの、及び、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂とを混床で設けたものを用いる工程が挙げられる。

イオン交換樹脂としては、イオン交換樹脂からの水分溶出を低減させるために、極力水分を含まない乾燥樹脂を使用することが好ましい。このような乾燥樹脂としては、市販品を用いることができ、オルガノ社製の１５ＪＳ－ＨＧ・ＤＲＹ（商品名、乾燥カチオン交換樹脂、水分２％以下）、及びＭＳＰＳ２－１・ＤＲＹ（商品名、混床樹脂、水分１０％以下）等が挙げられる

。

[0039] イオン交換ユニットは、供給管路１０９中に配置され、タンク１０１とろ過装置１０５の間、又は、タンク１０１及びろ過装置１０５の後ろに配置されることが好ましい。

[0040] 反応容器としては公知の反応容器を用いることができる。反応容器は、薬液に含有される有機溶剤を製造する機能を有し、図２に示した製造装置２００における蒸留塔２０１の前に、蒸留塔２０１と管路２０３で接続され、管路２０３を通じて蒸留塔２０１との間を流体が移送できるよう配置されることが好ましい。

[0041] 〔準備工程〕

本発明の実施形態に係る薬液の製造方法は、後述する工程Ａ、及び、後述する工程Ｂを行った後、製造装置から取り出した洗浄液が条件１を満たすまで、工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施する、準備工程を有する。

なお、本明細書において、製造装置から取り出した洗浄液が条件１を満たすかを確認する工程を第一確認工程ともいう。

以下では、まず、準備工程が有する工程Ａ、及び、工程Ｂについて説明し、その後、図４を用いて準備工程全体について説明する。

[0042] ＜工程Ａ＞

工程Ａは、洗浄液を用いて製造装置を洗浄する工程である。工程Ａにおいては、製造装置の少なくとも一部が洗浄されればよい。タンクを備える製造装置である場合、少なくともタンクの接液部が洗浄されることが好ましい。

洗浄方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。図１に例示したタンクを備える洗浄装置の場合、洗浄液をタンク１０１の供給口１０２から製造装置内へ提供し、洗浄液を管路を通じて移送して、製造装置を洗浄する方法が挙げられる。洗浄方法の一例を図１の製造装置１００を用いて詳細に説明する。

[0043] まず、洗浄液をタンク１０１の供給口１０２から供給する。洗浄液の供給量としては特に制限されないが、タンク１０１の接液部を十分に洗浄できる

程度の量が好ましく、供給する洗浄液の容量としては、タンク１０１の容量に対して３０体積%以上が好ましい。洗浄液を供給口１０２から供給する際、弁１０３は閉じていても開いていてもいいが、タンク１０１をより洗浄しやすい点で、洗浄液を供給口１０２から供給する際には、弁１０３を閉じることが好ましい。なお、本発明の実施形態に係る工程Ａで用いることができる洗浄液については後述する。

[0044] タンク１０１に供給された洗浄液は、直ちに製造装置内を移送してもよいし、タンク１０１内を洗浄してから、製造装置内を（例えば、供給管路１０９を通じて）移送してもよい。洗浄液を用いてタンク１０１内を洗浄する方法としては特に制限されないが、例えば、タンク１０１が備える、図示しない撹拌翼を回転させて洗浄する方法が挙げられる。洗浄液を用いてタンクを洗浄する時間としては特に制限されず、タンク１０１の接液部の材料、製造する薬液の種類、及び、コンタミネーションの可能性等に応じて適宜選択すればよい。一般に、０．１秒～４８時間程度が好ましい。なお、タンク１０１のみを洗浄する場合、例えば、タンク底部に設けられた図示しない排出口から、洗浄後の洗浄液を排出してもよい。

[0045] 洗浄液を用いて製造装置１００の供給管路１０９等を洗浄する方法としては、特に制限されないが、弁１０３、及び、弁１０６を開き、弁１０７を閉じたうえで、ポンプ１０４を稼動し、洗浄液を供給管路１０９、及び、循環管路１１０を通じて製造装置内で循環させる方法（以下、「循環洗浄」ともいう。）が好ましい。上記のようにすることで、洗浄液を移送しながら、タンク１０１、ろ過装置１０５、及び、供給管路１０９等の接液部に付着した異物等を洗浄液により効率的に分散させ、及び／又は、より効率的に溶解させることができる。

[0046] 特に、製造装置がろ過装置を備える場合、洗浄方法としては、循環洗浄がより好ましい。循環洗浄の例を図１を用いて説明する。まず、タンク１０１から弁１０３を経て製造装置内へ供給された洗浄液は、供給管路１０９を通って（ろ過装置１０５、循環管路１１０、及び、弁１０６を経て）再びタン

ク１０１へ戻る（循環する）。このとき、洗浄液は、ろ過装置１０５でろ過され、洗浄液に溶解、及び、分散する粒子等が除去され、より洗浄効果を高めることができる。

言い換えれば、準備工程において、工程Ａと、後述する工程Ｂを繰り返して実施する際に、工程Ａで既に使用された洗浄液を、ろ過装置でろ過し、ろ過された洗浄液を工程Ａで用いることが好ましい。

なお、本明細書において、タンクを備える製造装置を循環洗浄する際、タンク１０１から装置内へ供給した洗浄液の全量が、タンク１０１に戻った時点を循環洗浄回数１回とする。なお、全量とは、供給した洗浄液の９０体積％以上を意図し、９５体積％以上がより好ましい。

循環洗浄回数としては、特に制限されないが、一般に２回以上が好ましく、３回以上がより好ましい。循環洗浄回数の上限としては特に制限されないが、一般に５０回以下が好ましく、２５回以下がより好ましい。循環洗浄回数が３回以上だと、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られやすい。

[0047] 洗浄方法の他の形態としては、例えば、弁１０３、及び、弁１０７を開き、弁１０６を閉じたうえで、ポンプ１０４を稼動し、タンク１０１の供給口１０２から製造装置内に供給した洗浄液を、弁１０３、及び、ポンプ１０４を通じて、ろ過装置１０５に流入させ、その後、洗浄液を循環させずに弁１０７を経て製造装置外へと排出する方法（本明細書において、以下この方法を「バッチ洗浄」ともいう。）を用いてもよい。この場合、洗浄液は、上記のように、一定量を断続的に製造装置内に供給してもよいし、連続的に製造装置内に供給してもよい。

[0048] 工程Ａの他の形態として、蒸留塔を備える製造装置２００を用いる場合について説明する。まず、洗浄液を蒸留塔２０１に管路２０３から供給する。次に、蒸留塔２０１を稼動させ、洗浄液を蒸留する。このとき、洗浄液が気化と凝縮を繰り返しながら、蒸留塔２０１内が洗浄される。蒸留塔内で気化した洗浄液は図示しない凝縮器で液化され、管路２０２を経て、タンク１０１に収容される。

洗浄液がタンク１０１に収容された後は、既に説明した循環洗浄、及び／又は、バッチ洗浄の方法によって製造装置の接液部が洗浄される。なお、洗浄装置を洗浄する際、必要に応じて、弁１０３、弁２０５～２０７の切り替えによって、タンク１０１から排出された洗浄液を、管路２０３及び管路２０４を経て蒸留塔２０１に流入させ、蒸留塔２０１の接液部を再度洗浄してもよい。

[0049] なお、準備工程に先立ち、製造装置に係る部材（例えば、ろ過装置が備えるフィルタ等）の接液部が洗浄されることが好ましい。洗浄に用いる液体としては、後述する洗浄液の他、不純物の少ない有機溶剤（例えば半導体用途のハイグレード品、若しくはそれを更に精製した有機溶剤）、製造された薬液そのもの、又は、上記薬液を希釈したものが好ましい。この場合、洗浄に用いた液体について、後述する各条件を満たすまで洗浄することが好ましい。

[0050] （洗浄液）

洗浄液としては特に制限されず、公知の洗浄液を用いることができる。

洗浄液としては、例えば、水、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数４～１０）、環を有してもよいモノケトン化合物（好ましくは炭素数４～１０）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、及び、ピルビン酸アルキル等が挙げられる。

また、洗浄液としては、例えば、特開２０１６－５７６１４号公報、特開２０１４－２１９６６４号公報、特開２０１６－１３８２１９号公報、及び、特開２０１５－１３５３７９号公報に記載のものを用いてもよい。

[0051] 洗浄液としては、ＰＧＭＥ、ＣｙＰｅ、ＣｙＰｎ、ｎＢＡ、ＰＧＭＥＡ、ＣｙＨｅ、ＥＬ、ＨＢＭ、ＤＢＣＰＮ、ＧＢＬ、ＤＭＳＯ、ＥＣ、ＰＣ、ＮＭＰ、ｉＡＡ、ＩＰＡ、ＭＥＫ、及び、ＭＩＢＣからなる群から選択される少なくとも１種を含有することが好ましく、ＰＧＭＥＡ、ＮＭＰ、ＰＧＭＥ

、ｎＢＡ、ＰＣ、ＣｙＨｅ、ＧＢＬ、ＭＩＢＣ、ＥＬ、ＤＭＳＯ、ｉＡＡ、ＭＥＫ、ＰＣ、及び、ＣｙＰｅからなる群から選択される少なくとも１種を含有することがより好ましく、ＰＧＭＥＡ、ＮＭＰ、ＰＧＭＥ、ｎＢＡ、ＰＣ、ＣｙＨｅ、ＧＢＬ、ＭＩＢＣ、ＥＬ、ＤＭＳＯ、ｉＡＡ、ＭＥＫ、ＰＣ、及び、ＣｙＰｅからなる群から選択される少なくとも１種からなることが更に好ましい。

なお、洗浄液は１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0052] 上記以外にも、洗浄液としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール、メトキシプロパノール、及び、エトキシプロパノール等のアルコール類；アセトン、及び、メチルエチルケトン等のケトン系；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、及び、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系；酢酸エチル、及び、エチルセロソルブアセテート等のエステル系；ベンゼン、トルエン、及び、キシレン等芳香族化合物；ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、及び、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素；等が挙げられる。

[0053] 洗浄液としては、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られる点で、薬液に含有される有機溶剤との関係で、ハンセン溶解度パラメータの寄与率差（洗浄液のハンセン溶解度パラメータの寄与率と、薬液に含有される有機溶剤のハンセン溶解度パラメータの寄与率との差）が０～３０であることが好ましい。

[0054] 本明細書において、ハンセン溶解度パラメータとは、「Ｈａｎｓｅｎ Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ Ｐａｒａｍｅｔｅｒｓ：Ａ Ｕｓｅｒｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋ，Ｓｅｃｏｎｄ Ｅｄｉｔｉｏｎ」（第１－３１０頁、ＣＲＣ Ｐｒｅｓｓ、２００７年発行）等に記載されたハンセン溶解度パラメータを意図する。すなわち、ハンセン溶解度パラメータは、溶解性を多次元のベクトル（分散項（δｄ）、分極項（δｐ）、及び、水素結合項（δｈ））で表し、これらの３つのパラメータは、ハンセン空間と呼ばれる三次元空間にお

ける点の座標と考えることができる。なお、ハンセン溶解度パラメータの各項の単位は、（ＭＰａ）$^{0.5}$である。

[0055] 本明細書において、ハンセン溶解度パラメータにおける分散項の寄与率（ｆｄ）、分極項の寄与率（ｆｐ）、及び、水素結合項の寄与率（ｆｈ）はそれぞれ、以下の式（１）～（３）を用いて計算することができる。

[0056] 式（１）：ｆｄ＝δｄ／（δｄ＋δｐ＋δｈ）×１００　（単位は％）

式（２）：ｆｐ＝δｐ／（δｄ＋δｐ＋δｈ）×１００　（単位は％）

式（３）：ｆｈ＝δｈ／（δｄ＋δｐ＋δｈ）×１００　（単位は％）

[0057] 図３には、ハンセン溶解度パラメータにおける、分散項の寄与率、分極項の寄与率、及び、水素結合項の寄与率のそれぞれを頂点とする三角図を示した。

ハンセン溶解度パラメータにおける、分散項の寄与率、分極項の寄与率、及び、水素結合項の寄与率のそれぞれを頂点とする三角図における、各有機溶剤の位置としては、以下とおりである。なお、本段落において、有機溶剤の名称の後のカッコ内の記載は、それぞれ、（分散項の寄与率：ｆｄ，分極項の寄与率：ｆｐ，水素結合項の寄与率ｆｈ）を表す。

ｎＢＡ（６０．６，１７．２，２２．２）、ＮＭＰ（４８．０，３２．８，１９．２）、ＥＬ（５５．５，１９．８，２４．７）、ＰＧＭＥＡ（５６．５，１９．８，２３．７）、ＰＧＭＥ（４６．６，３２．１，２１．３）、ｉＡＡ（６３．２，１５．８，２１．０）、ＭＩＢＣ（５１．５，１４．５，３４．０）、ＩＰＡ（４３．０，１８．０，３９．０）、ＣｙＨｘ（６１．０，２１．６，１７．５）、ＣｙＰｎ（６２．０，２０．９，１７．１）、ＣｙＨｅ（６１、２１．５、１７．５）、ＰＣ（４２．９，３９．５，１７．６）、ＤＭＳＯ（４０．９，３６．４，２２．７）、ＧＢＬ（４２．９，３９．５，１７．６）、ＨＢＭ（４６．０，２０．０，３４．０）、ＤＢＣＰＮ（６５．４，１８．１，１６．５）。

[0058] 次に、ハンセン溶解度パラメータの寄与率差について説明する。寄与率差の計算方法は、２００５年３月３１日株式会社情報機構発行、山本秀樹著「

ＳＰ値基礎・応用と計算方法」第２刷（第８１頁～第８４頁）に記載されている。

例えば、有機溶剤（fd_1，fp_1，fh_1）と、洗浄液（fd_2，fp_2，fh_2）でれば、寄与率差は以下の式により計算される。

（寄与率差）＝｛（fd_1-fd_2）^{2}＋（fp_1-fp_2）^{2}＋（fh_1-fh_2）^{2}｝$^{1/2}$

寄与率差は、図３の三角図にプロットした有機溶剤と洗浄液との距離をあらわす。

[0059] ＜工程Ｂ＞

工程Ｂは、製造装置から、洗浄液を取り出す工程である。洗浄液を取り出す方法としては特に制限されないが、例えば、工程Ａの終了後、洗浄液モニタリング部１１２（循環洗浄の場合）又は排出部１１１の管路１１３（バッチ洗浄の場合）から洗浄液を抜き取ればよい。洗浄液は、その一部を抜き取ってもよいし、全量を抜き取ってもよい。一部を抜き取った場合、製造装置内の残りの洗浄液は、循環洗浄の際に新たな工程Ａにおいて用いることができる。

[0060] 図４は、第一確認工程を有する本発明の実施形態に係る薬液の製造方法のフロー図を示す。薬液の製造が開始されると、既に説明した工程Ａ、及び、工程Ｂがこの順に実施され、製造装置の洗浄に使用された洗浄液の一部、又は、全部が、製造装置から取り出される。準備工程においては、工程Ａ、及び、工程Ｂを行った後、製造装置から取り出した洗浄液が下記条件１を満たすまで、工程Ａ、及び、工程Ｂが繰り返される。

[0061] （条件１）

条件１は、洗浄液を基板上に塗布し、塗布前後での基板上における２０ｎｍ以下の粒子径のパーティクルの密度（以下、「P_{20}密度」ともいう。）の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であること、である。なお、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液を得られる点で、条件１としては、P_{20}密度が０．０１個／ｃｍ^{2}以下であることがより好ましい。

上記の工程を有する薬液の製造方法によれば、優れた欠陥抑制性能を有する薬液を得ることができる。

[0062] 製造装置から取り出した洗浄液が条件１を満たすかを確認する方法を説明する。まず、洗浄液を基板上に塗布する。このとき、用いる基板としては、特に制限されないが、P_{20}密度の変化をより簡便に測定できる点で、シリコンウェハが好ましい。塗布方法としては回転塗布が好ましい。

[0063] 次に、塗布前後での基板上におけるP_{20}密度の変化を測定し、変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であることを確認する。

洗浄液塗布前後の基板におけるP_{20}密度の変化は、洗浄液を塗布する前の基板上のP_{20}密度と、洗浄液を塗布した後の基板上のP_{20}密度を測定し、その差分を求めることにより算出できる。この場合、塗布前後での基板上でのP_{20}密度の測定方法としては、基板上の欠陥数測定で通常用いられている方法を用いることができ、例えば、ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製ＳＰ－５等の欠陥検査装置による欠陥数測定が挙げられる。

[0064] 図４で示された薬液の製造方法において、まず、工程Ａが実施され、洗浄液を用いて製造装置が洗浄される。次に、工程Ｂが実施され、製造装置から洗浄液が取り出される。次に、洗浄液を塗布する前後の基板上でのP_{20}密度が測定される。このとき、P_{20}密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であることが確認された場合、必要に応じて製造装置内から洗浄液をすべて排出し、後述する調製工程が実施される。

一方、P_{20}密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}を超えた場合、再度、製造装置が洗浄される（新たな工程Ａが実施される）。なお、この際、先の工程Ｂにおいて、製造装置から洗浄液の一部を取り出したことで、製造装置内（例えば、タンク内）に洗浄液が残っている場合は、これを用いて再度、製造装置を洗浄してもよい（新たなＡ工程を実施してもよい）。なお、この場合、上述したように、ろ過装置を用いて製造装置内の洗浄液をろ過して、循環洗浄を実施してもよい。また、このとき、新たな洗浄液を追加してもよい。一方、先の工程Ｂにおいて、洗浄液を全量排出し、新たな工程Ａにおいて、新たな

洗浄液のみで再度、製造装置を洗浄してもよい。洗浄後（新たな工程Ａ終了後）、再度、洗浄液が取り出され（新たな工程Ｂ）、$Ｐ_{20}$密度が測定される（再測定）。再測定によって変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であることが確認された場合、必要に応じて製造装置内から洗浄液をすべて排出し、後述する調製工程が実施される。

再測定でも変化が０．５個／ｃｍ^{2}を超えた場合、再度、製造装置が洗浄され（工程Ａが実施され）、その後、洗浄液が取り出され（工程Ｂが実施され）、$Ｐ_{20}$密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であることが確認されるまで、上記が繰り返される。

[0065]（追加条件２）

より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られる点で、準備工程としては、製造装置から取り出した洗浄液が、更に、以下の追加条件２を満たすまで、工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施することが好ましい。

なお、本明細書において、製造装置から取り出した洗浄液が追加条件２を満たすかを確認する工程を第二確認工程ともいう。

追加条件２：洗浄液を基板上に塗布し、洗浄液の塗布前後での基板上における２０ｎｍを超え、１００ｎｍ以下の粒子径のパーティクル（以下、「$Ｐ_{100}$」ともいう。）の密度の変化が０．０４個／ｃｍ^{2}以下であること。

[0066] 図５には、準備工程において、更に、洗浄液が追加条件２を満たすまで、工程Ａ及び工程Ｂを繰り返す、第二確認工程を有する本発明の実施形態に係る薬液の製造方法のフロー図を示した。

図５に記載した薬液の製造方法において、薬液の製造が開始されると、工程Ａが実施され製造装置が洗浄される。次に、工程Ｂが実施されて、製造装置から洗浄液が取り出される。次に、洗浄液を塗布する前後の基板上での$Ｐ_{20}$密度の変化が測定される。製造装置から洗浄液を取り出す方法、及び、$Ｐ_{20}$の密度の変化の測定方法としては、既に説明したとおりである。

このとき、変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であることが確認された場合、次に、洗浄液の塗布前後での基板上における$Ｐ_{100}$の密度の変化が測定される。こ

のとき、変化が０．０４個／ｃｍ^{2}以下であることが確認された場合、必要に応じて製造装置内から洗浄液をすべて排出し、後述する調製工程が実施される。

なお、図５においては、基板上におけるP_{20}密度の変化が測定され、次に、基板上におけるP_{100}の密度の変化が測定されているが、これらは、逆の順序で実施されてもよく、また同時に実施（同時に測定）されてもよい。

[0067] なお、測定結果が所定の値を超えた場合、再度、製造装置が洗浄され（工程Ａが実施され）、洗浄終了後に、洗浄液が製造装置から取り出され（工程Ｂが実施され）、取り出された洗浄液について、基板上でのP_{20}密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であり、かつ、P_{100}密度の変化が０．０４個／ｃｍ^{2}以下であることが確認されるまで、工程Ａ、及び、工程Ｂが繰り返される。

P_{20}密度の変化、及び、P_{100}密度の変化が所定の範囲内であることが確認された場合、必要に応じて製造装置内から洗浄液をすべて排出し、後述する調製工程が実施される。

[0068] 図６には、第二確認工程を有する本発明の実施形態に係る薬液の製造方法の他の形態のフロー図を表した。図６に示した薬液の製造方法においては、まず、工程Ａが実施され、製造装置が洗浄される。次に、洗浄終了後に工程Ｂが実施され、製造装置から洗浄液が取り出される。次に、上記取り出された洗浄液について、洗浄液を塗布する前後の基板上でのP_{20}密度の変化が測定される。このとき、変化が０．５個／ｃｍ^{2}を超えた場合、再度、工程Ａが実施され、P_{20}密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下となるまで工程Ａ、及び、工程Ｂ繰り返される。

一方で、一度洗浄液のP_{20}密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}となった場合、次に、第二確認工程を実施する。次に、製造装置から取り出された洗浄液を用いてP_{100}の密度の変化を測定したところ、０．０４個／ｃｍ^{2}を超えた場合、再度、製造装置が洗浄され、洗浄液を製造装置から取り出してP_{100}の密度の変化が測定される。この際、すでに、一度洗浄液のP_{20}密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}となっていた場合、P_{20}の密度の変化は再測定しない。

なお、図６においては、P_{20}の密度の変化を測定してから、P_{100}の密度の変化を測定しているが、この順序は逆であってもよいし、同時であってもよい。上記の実施形態の薬液の製造方法によれば、より効率的に薬液を製造することができる。

[0069] （追加条件３）

より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られる点で、準備工程としては、製造装置から取り出した洗浄液が、更に、以下の追加条件３を満たすまで、工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施することが好ましい。

なお、本明細書において、製造装置から取り出した洗浄液が追加条件３を満たすかを確認する工程を第三確認工程ともいう。

追加条件３：洗浄液中における、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｐｂ、及び、Ｎｉをそれぞれ含有する不純物金属（以下、「特定不純物金属」ともいう。）の含有量が、それぞれ０．００１～１０質量ｐｐｔであること、言い換えれば、Ｆｅを含有する不純物金属、Ｃｒを含有する不純物金属、Ｎｉを含有する不純物金属、及び、Ｐｂを含有する不純物金属の含有量が、それぞれ０．００１～１０質量ｐｐｔであること。

[0070] 追加条件３としては、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られやすい点で、特定不純物金属の含有量が０．００１質量ｐｐｔ以上、０．１質量ｐｐｔ未満であること、がより好ましい。特に、特定不純物金属のそれぞれの含有量が０．００１質量ｐｐｔ以上であると、薬液に微量の特定不純物金属が含有され、薬液中において上記特定不純物金属同士が凝集しやすく、結果的に、薬液はより優れた欠陥抑制性能を有するものと考えられる。

[0071] 特定不純物金属の状態としては特に制限されない。本明細書において、特定不純物金属とは、単一粒子誘導結合プラズマ発光分光質量分析装置を用いて測定することができる、洗浄液中におけるＦｅ、Ｃｒ、Ｐｂ、及び、Ｎｉをそれぞれ含有する金属成分を意図する。上記装置によれば、粒子状の不純物金属、及び、それ以外の不純物金属（例えば、イオン等）について、それぞれの含有量、及び、合計含有量を測定することができる。なお、本明細書

において、単に「特定不純物金属の含有量」、という場合には、上記合計含有量を意図する。洗浄液は、粒子状の特定不純物金属、及び、それ以外の特定不純物金属（例えば、イオン等）を両方含有してもよい。

本明細書における特定不純物金属は、例えば、アジレントテクノロジー社製、Ａｇｉｌｅｎｔ　８８００　トリプル四重極ＩＣＰ－ＭＳ（ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ　ｃｏｕｐｌｅｄ　ｐｌａｓｍａ　ｍａｓｓ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、半導体分析用、オプション＃２００）（又は、アジレントテクノロジー社製、Ａｇｉｌｅｎｔ　８９００）を用いて、実施例に記載した方法により測定することができる。

[0072] 図７には、第三確認工程を有する本発明の実施形態に係る薬液の洗浄方法のフロー図を示した。

図７において、薬液の製造が開始されると、工程Ａが実施され、洗浄が終了すると工程Ｂが実施されて、製造装置から洗浄液が取り出される。洗浄液について、洗浄液を塗布する前後の基板上での$Ｐ_{20}$密度の変化が測定される。このとき、変化が０．５個／$ｃｍ^2$以下であることが確認された場合、次に、洗浄液の塗布前後の基板上での$Ｐ_{100}$密度の変化が測定される。このとき、変化が０．０４個／$ｃｍ^2$以下であることが確認された場合、次に、洗浄液中における特定不純物金属の含有量が測定される。このとき、特定不純物金属の含有量が、それぞれ０．００１～１０質量ｐｐｔであることが確認された場合、必要に応じて製造装置内から洗浄液が排出され、後述する調製工程が実施される。

なお、図７においては、基板上における$Ｐ_{20}$密度の変化が測定され、次に、基板上における$Ｐ_{100}$密度の変化が測定されて、次に、特定不純物金属の含有量が測定されているが、これらの測定順は特に制限されず、これらは、逆の順序で実施されてもよく、また同時に実施（同時に測定）されてもよい。

また、本発明の実施形態に係る薬液の製造方法における準備工程は、第二確認工程を有しなくてもよい。すなわち、洗浄液が追加条件２を満たしているかを確認しなくてもよい。

[0073] なお、測定結果が所定の値を超えた場合、再度、製造装置が洗浄され、基板上におけるP_{20}密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であり、P_{100}密度の変化が０．０４個／ｃｍ^{2}以下であり、かつ、洗浄液中における特定不純物金属の含有量が、それぞれ０．００１～１０質量ｐｐｔであることが確認されるまで、工程Ａ及び工程Ｂが繰り返される。

[0074] 図８は、第三確認工程を有する本発明の他の実施形態に係る薬液の製造方法のフロー図を表す。図８に記載した薬液の製造方法においては、まず、工程Ａが実施され、製造装置が洗浄される。次に、洗浄が終了すると工程Ｂが実施されて、製造装置から洗浄液が取り出される。次に、上記洗浄液について、洗浄液を塗布する前後の基板上でのP_{20}密度の変化が測定され、次いで、P_{100}密度の変化が測定される。このとき、P_{20}密度とP_{100}密度の変化を同時に測定してもよい。P_{20}密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}を超えるか、又は、P_{100}密度の変化が０．０４個／ｃｍ^{2}を超える場合、再度洗浄工程が実施され、P_{20}密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下、かつ、P_{100}密度の変化が０．０４個／ｃｍ^{2}以下となるまで工程Ａ、及び、工程Ｂが繰り返される。

洗浄液を用いてP_{20}密度の変化、及び、P_{100}密度の変化を測定したところ所定の範囲内だった場合、次に洗浄液中の特定不純物金属の含有量が測定される。洗浄液中の特定不純物金属の含有量の測定方法は既に説明したとおりである。このとき、洗浄液中の特定不純物金属の含有量が所定の範囲外である場合、再度工程Ａ、及び、工程Ｂが繰り返される。但し、このとき、P_{20}密度、及び、P_{100}密度の変化の再測定は行わなくてもよい。すなわち、次に、洗浄液中の特定不純物金属の含有量を測定したところ、０．００１～１０質量ｐｐｔの範囲内に無い場合、再度洗浄後、洗浄液を取り出して、測定するのは特定不純物金属の含有量だけでよい。なお、図８においては、P_{20}密度、及び、P_{100}密度を測定した後、特定不純物金属の測定をしているが、この順序は逆であってもよい。

上記の実施形態の薬液の製造方法によれば、より効率的に薬液を製造することができる。また、得られる薬液に含有される不純物金属含有量がより少

なくなりやすいため、結果として得られる薬液がより優れた欠陥抑制性能を有する。

[0075] （追加条件４）

より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られる点で、準備工程としては、製造装置から取り出した洗浄液が、更に、以下の追加条件４を満たすまで、工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施することが好ましい。

なお、本明細書において、製造装置から取り出した洗浄液が追加条件４を満たすかを確認する工程を第四確認工程ともいう。

追加条件４：沸点が２５０℃以上である有機不純物の、洗浄液中における含有量が０．００１～１０質量ｐｐｍであること。

[0076] 追加条件４としては、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られやすい点で、薬液中における沸点が２５０℃以上である有機不純物の含有量が０．００１質量ｐｐｍ以上、０．０８質量ｐｐｍ未満であることがより好ましい。洗浄液中における有機不純物の含有量が０．００１～１０質量ｐｐｍであると、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られやすい。特に、有機不純物の含有量が０．００１質量ｐｐｍ以上であると、薬液に微量の有機不純物が含有され、薬液中において上記有機不純物同士が凝集しやすく、結果的に、薬液はより優れた欠陥抑制性能を有するものと考えられる。

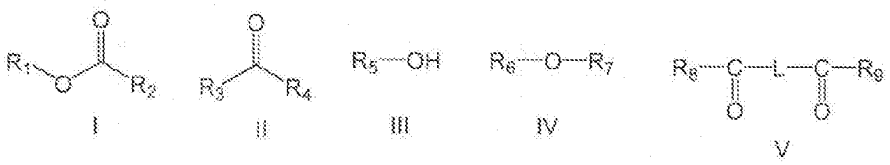
[0077] （沸点が２５０℃以上である有機不純物）

沸点が２５０℃以上である有機不純物としては制限されず、公知の有機不純物であって、沸点が２５０℃以上であるものが挙げられる。有機不純物としては、例えば、以下の式Ｉ～Ｖで表される化合物が挙げられる。

本明細書において、有機不純物とは、薬液に含有される有機溶剤とは異なる有機化合物であって、上記薬液の全質量に対して、１００００質量ｐｐｍ以下の含有量で含有される有機化合物を意図する。つまり、本明細書においては、上記薬液の全質量に対して１００００質量ｐｐｍ以下の含有量で含有される有機化合物は、有機不純物に該当し、有機溶剤には該当しないものとする。

なお、複数種の有機化合物が薬液に含有される場合であって、各有機化合物が上述した１００００質量ｐｐｍ以下の含有量で含有される場合には、それぞれが有機不純物に該当する。

[0078] [化2]



[0079] 式Ｉ中、Ｒ$_1$及びＲ$_2$は、それぞれ独立に、アミノ基、アリール基、アルキル基、若しくは、シクロアルキル基を表すか、又は、互いに結合し、環を形成している。

Ｒ$_1$及びＲ$_2$がアミノ基以外である場合の炭素数としては、特に制限されないが、一般に、１～２０であることが多い。

[0080] 式ＩＩ中、Ｒ$_3$及びＲ$_4$は、それぞれ独立に、水素原子、アミノ基、アリール基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、若しくは、シクロアルケニル基を表すか、又は、互いに結合して環を形成している。但し、Ｒ$_3$及びＲ$_4$の双方が水素原子であることはない。

Ｒ$_3$及びＲ$_4$がアミノ基以外である場合の炭素数としては特に制限されないが、一般に１～２０であることが多い。

[0081] 式ＩＩＩ中、Ｒ$_5$は、アルキル基、アリール基、又は、シクロアルキル基を表し、炭素数としては、一般に１～２０であることが多い。

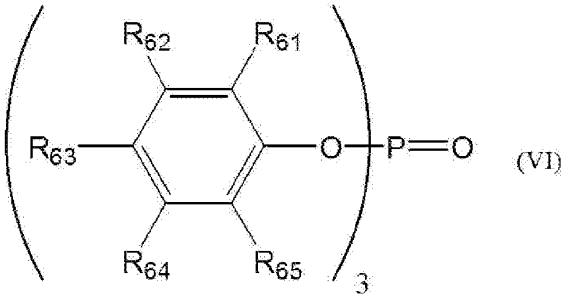
[0082] 式ＩＶ中、Ｒ$_6$及びＲ$_7$は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、若しくはシクロアルキル基を表すか、又は、互いに結合し、環を形成している。Ｒ$_6$及びＲ$_7$の炭素数としては特に制限されないが、一般に１～２０であることが多い。

[0083] 式Ｖ中、Ｒ$_8$及びＲ$_9$は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、若しくは、シクロアルキル基を表すか、又は、互いに結合し、環を形成している。Ｌは、単結合、又は、２価の連結基を表す。

R_8及びR_9の炭素数としては特に制限されないが、一般に１～２０であることが多い。

[0084] また、有機不純物としては、式ＶＩで表される化合物も挙げられる。

[0085] [化3]



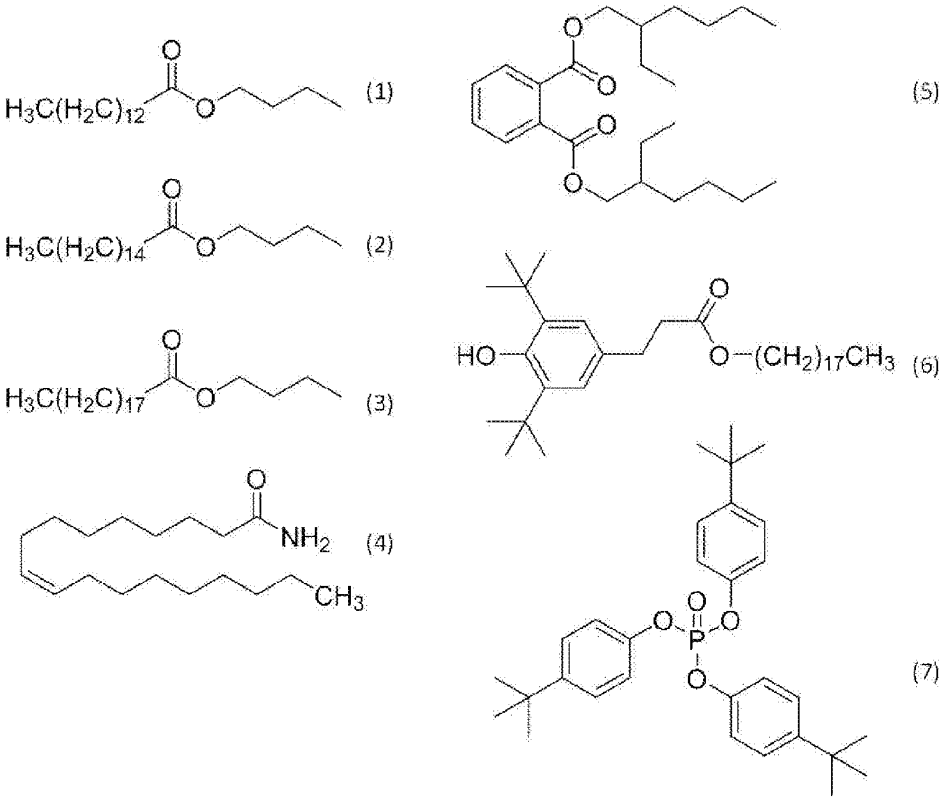
(VI)

[0086] 式ＶＩ中、R_{61}～R_{65}はそれぞれ独立にアルキル基を表し、その炭素数としては特に制限されず、一般に１～１０であることが多い。

[0087] 第四確認工程としては、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られる点で、下記式（１）～（７）からなる群から選択される少なくとも１種を含有する有機不純物の、洗浄液中における含有量が０．００１～１０質量ｐｐｍであることを確認する工程がより好ましい。なお、上記含有量は有機不純物の合計含有量である。すなわち、第四確認工程は、例えば、式（１）で表される化合物と、式（２）で表される化合物とを有機不純物として含有する場合であっても、それらをあわせた有機不純物の合計含有量としては０．００１～１０質量ｐｐｍであることを確認する工程である。

[0088]

[化4]



[0089] 図９には、第四確認工程を有する本発明の実施形態に係る薬液の製造方法のフロー図を示した。

図９に示した薬液の製造方法に従い、薬液の製造が開始されると、工程Ａが実施され、製造装置が洗浄される。次に、洗浄が終了すると工程Ｂが実施されて、製造装置から洗浄液が取り出される。次に、洗浄液について、洗浄液を塗布する前後の基板上でのＰ２０密度の変化が測定される。このとき、変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であることが確認された場合、次に、基板上における洗浄液の塗布前後でのＰ１００密度の変化が測定される。このとき、変化が０．０４個／ｃｍ^{2}以下であることが確認された場合、次に、洗浄液中における特定不純物金属の含有量が測定される。特定不純物金属の含有量が、それぞれ０．００１～１０質量ｐｐｔであることが確認された場合、次に、洗浄液中における有機不純物の含有量が測定され、そのうちの沸点が２５０

℃以上である有機不純物の含有量が測定される。次に、洗浄液中の沸点が２５０℃以上である有機不純物の含有量が、０．００１～１０質量ｐｐｍであることが確認された場合、必要に応じて製造装置内からすべての洗浄液が排出され、後述する調製工程が実施される。

なお、図９においては、まず、P_{20}密度の変化が測定され、次に、P_{100}の密度の変化が測定されて、次に、特定不純物金属の含有量が測定され、次に、沸点が２５０℃以上である有機不純物の含有量が測定されている。しかし、これらの測定順は特に制限されず、これらは、逆の順序で実施されてもよく、また同時に実施（同時に測定）されてもよい。

また、本発明の実施形態に係る薬液の製造方法における準備工程は、第二確認工程、及び／又は、第三確認工程を有しなくてもよい。すなわち、洗浄液が追加条件２、及び、追加条件３を満たしているかを確認しなくてもよい。

[0090] なお、沸点が２５０℃以上である有機不純物の含有量の測定結果が所定の値を超えた場合、再度、製造装置が洗浄され、P_{20}密度の変化が０．５個／cm^2以下であり、P_{100}密度の変化が０．０４個／cm^2以下であり、特定不純物金属の含有量が、それぞれ０．００１～１０質量ｐｐｔであり、かつ、沸点が２５０℃以上である有機不純物の含有量が、０．００１～１０質量ｐｐｍであることが確認されるまで、工程Ａ、及び、工程Ｂが繰り返される。

[0091] 図１０は、第四確認工程を有する本発明の他の実施形態に係る薬液の製造方法のフロー図を表す。

図１０に記載した薬液の製造方法において、第三確認工程までの形態は、図８の薬液の製造方法としてすでに説明したとおりである。

第三確認工程において、洗浄液中の特定不純物金属の含有量が所定の範囲内であることが確認されたら、次に、洗浄液中の沸点が２５０℃以上である有機不純物の含有量が測定される。洗浄液中の沸点が２５０℃以上である有機不純物の含有量の測定方法は既に説明したとおりである。このとき、洗浄液中の沸点が２５０℃以上である有機不純物の含有量が所定の範囲外である

場合、再度工程Ａ、及び、工程Ｂが繰り返される。但し、$Ｐ_{２０}$密度、$Ｐ_{１００}$密度、及び、特定不純物金属の含有量の測定は行わなくてもよい。すなわち、次に、洗浄液中の沸点が２５０℃以上である有機不純物の含有量を測定したところ、所定の範囲に無い場合、再度洗浄後、洗浄液を取得して、測定するのは沸点が２５０℃以上である有機不純物の含有量だけでよい。なお、図１０においては、$Ｐ_{２０}$密度、$Ｐ_{１００}$密度、及び、特定不純物金属の含有量を測定した後、沸点が２５０℃以上である有機不純物の測定をしているが、この順序は逆であってもよい。

上記の実施形態の薬液の製造方法によれば、より効率的に薬液を製造することができる。

[0092] （その他の追加条件）

本実施形態に係る薬液の製造方法における準備工程は、上記以外のその他の追加条件を満たすまで、工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施してもよい。

その他の追加条件としては、例えば、以下の追加条件５が挙げられるがこれに制限されない。

追加条件５：洗浄液中における１００ｎｍを超える粒子径のパーティクル（以下、「粗大粒子数」ともいう。）が５個／ｍＬ以下であること。

なお、本明細書において、粗大粒子数とは光散乱式液中粒子計数器によって計数される被計数体の単位体積（ｍＬ）あたりの個数を表し、計数条件は以下のとおりである。

[0093] ・光散乱式液中粒子計数器（リオン株式会社製、型番：ＫＳ－１８Ｆ、光源：半導体レーザ励起固体レーザ（波長５３２ｎｍ、定格出力５００ｍＷ）、流量：１０ｍＬ／分、測定原理は、動的光散乱法に基づくものである。）を用いて、洗浄液１ｍＬ中に含まれる１００ｎｍ以上のサイズの粒子の計数を５回行い、その平均値を粗大粒子数とした。

なお、上記光散乱式液中粒子計数器は、ＰＳＬ（Ｐｏｌｙｓｔｙｒｅｎｅ Ｌａｔｅｘ）標準粒子液で校正を行った後に測定に供するものとする。

[0094] 〔調製工程〕

調製工程は、洗浄された製造装置にて薬液を調製する工程である。

調製工程としては、典型的には、原料となる有機溶剤を製造装置に導入し、必要に応じてその他の成分を混合させる工程が挙げられる。なかでも、より優れた欠陥抑制性能を有する薬液が得られる点で、調製工程としては、タンクを備える製造装置であって、タンクと管路で連結され、管路を通じてタンクとの間を流体が移動できるよう配置されたろ過装置を備える製造装置を用い、有機溶剤をろ過する工程（ろ過工程）を更に有することが好ましい。

[0095] ・ろ過工程

調製工程は、ろ過工程を有することが好ましい。

ろ過工程で用いられるフィルタとしては特に制限されず、公知のフィルタを用いることができる。

ろ過工程で用いられるフィルタの材質としては、例えば、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン（ＰＥ）、及び、ポリプロピレン（ＰＰ）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）等が挙げられる。これらの中でも、ポリアミド系樹脂、ＰＴＦＥ、及び、ポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましく、これらの素材により形成されたフィルタを使用することで、パーティクル欠陥の原因となり易い極性の高い異物をより効果的に除去できる他、金属成分（不純物金属）の含有量をより効率的に減らすことができる。

[0096] フィルタの臨界表面張力として、下限値としては７０ｍＮ／ｍ以上が好ましい。上限値としては、９５ｍＮ／ｍ以下が好ましい。なかでも、フィルタの臨界表面張力は、７５ｍＮ／ｍ以上８５ｍＮ／ｍ以下がより好ましい。

なお、臨界表面張力の値は、製造メーカの公称値である。臨界表面張力が上記範囲のフィルタを使用することで、パーティクル欠陥の原因となり易い極性の高い異物をより効果的に除去できる他、金属成分（金属不純物）の量をより効率的に減らすことができる。

[0097] フィルタの孔径は、０．００１～１．０μｍ程度が好ましく、０．０１～０．５μｍ程度がより好ましく、０．０１～０．１μｍ程度が更に好ましい。フィルタの孔径を上記範囲とすることで、ろ過詰まりを抑えつつ、被精製物に含まれる微細な異物を確実に除去することが可能となる。

[0098] フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第１のフィルタでのフィルタリングは、１回のみでもよいし、２回以上行ってもよい。異なるフィルタを組み合わせて２回以上フィルタリングを行う場合には、各フィルタは、互いに同じ種類のものであってもよいし、互いに種類の異なるものであってもよいが、互いに種類の異なるものであることが好ましい。典型的には、第１のフィルタと第２フィルタとは、孔径及び構成素材のうちの少なくとも一方が異なっていることが好ましい。

１回目のフィルタリングの孔径より２回目以降の孔径が同じ、又は、小さい方が好ましい。また、上述した範囲内で異なる孔径の第１のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照できる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択できる。また、ポリアミド製の「Ｐ－ナイロンフィルター（孔径０．０２μｍ、臨界表面張力７７ｍＮ／ｍ）」；（日本ポール株式会社製）、高密度ポリエチレン製の「ＰＥ・クリーンフィルタ（孔径０．０２μｍ）」；（日本ポール株式会社製）、及び高密度ポリエチレン製の「ＰＥ・クリーンフィルタ（孔径０．０１μｍ）」；（日本ポール株式会社製）も使用することができる。

[0099] 例えば、上記薬液について、所望の効果を得る観点のほか、精製した薬液の保管に際して、不純物金属（特に、粒子状の不純物金属）の増加を抑制する観点からは、被精製物と、フィルタリングに使用するフィルタの材質との関係は、フィルタリングに使用するフィルタの材質から導き出せるハンセン溶解度パラメータ空間における相互作用半径（Ｒ０）と、被精製物に含有さ

れる有機溶剤から導き出せるハンセン空間の球の半径（Ｒａ）とした場合のＲａとＲ０の関係式（Ｒａ／Ｒ０）≦１を満たす組み合わせであって、これらの関係式を満たすフィルタ材質でフィルタリングされた被精製物であることが好ましい。（Ｒａ／Ｒ０）≦０．９８が好ましく、（Ｒａ／Ｒ０）≦０．９５がより好ましい。下限としては、０．５以上が好ましく、０．６以上がより好ましく、０．７が更に好ましい。メカニズムは定かではないが、この範囲内であると、長期保管時における薬液中における不純物金属の含有量の増加が抑制される。

これらのフィルタ及び、被精製物の組み合わせとしては、特に限定されないが、米国ＵＳ２０１６／００８９６２２号公報のものが挙げられる。

[0100] 第２のフィルタは、上述した第１のフィルタと同様の材料で形成されたフィルタを使用できる。上述した第１のフィルタと同様の孔径のものが使用できる。第２のフィルタの孔径が第１のフィルタより小さいものを用いる場合には、第２のフィルタの孔径と第１のフィルタの孔径との比（第２のフィルタの孔径／第１のフィルタの孔径）が０．０１～０．９９が好ましく、０．１～０．９がより好ましく、０．２～０．９が更に好ましい。第２フィルタの孔径を上記範囲とすることにより、被精製物に混入している微細な異物がより確実に除去される。

[0101] ろ過圧力はろ過精度に影響を与えることから、ろ過時における圧力の脈動は可能な限り少ない方が好ましい。

[0102] ろ過速度は特に限定されないが、より優れた本発明の効果を有する薬液が得られる点で、１．０Ｌ／分／ｍ²以上が好ましく、０．７５Ｌ／分／ｍ²以上がより好ましく、０．６Ｌ／分／ｍ²以上が更に好ましい。

フィルタにはフィルタ性能（フィルタが壊れない）を保障する耐差圧が設定されており、この値が大きい場合にはろ過圧力を高めることでろ過速度を高めることができる。つまり、上記ろ過速度上限は、通常、フィルタの耐差圧に依存するが、通常、１０．０Ｌ／分／ｍ²以下が好ましい。一方で、ろ過圧力を下げることで被精製物中に溶解している粒子状の異物又は不純物の量

を効率的に低下させることができ、目的に応じて圧力を調整できる。

[0103] ろ過圧力は、より優れた本発明の効果を有する薬液が得られる点で、０．００１～１．０ＭＰａが好ましく、０．００３～０．５ＭＰａがより好ましく、０．００５～０．３ＭＰａが更に好ましい。特に、孔径が小さいフィルタを使用する場合には、ろ過の圧力を下げることで被精製物中に溶解している粒子状の異物又は不純物の量を効率的に低下させることができる。孔径が２０ｎｍより小さいフィルタを使用する場合には、ろ過の圧力は、０．００５～０．３ＭＰａであることが特に好ましい。

[0104] また、ろ過フィルタのポアサイズが小さくなるとろ過速度が低下する。しかし、同種のろ過フィルタを、複数個で、並列に接続することでろ過面積が拡大してろ過圧力が下がるので、これにより、ろ過速度低下を補償することが可能になる。

[0105] ろ過工程は、以下の各工程を有することがより好ましい。なお、ろ過工程は、以下の各工程を１回有してもよいし、複数回有してもよい。また、以下の各工程の順序は特に制限されない。

１．粒子除去工程

２．金属イオン除去工程

３．有機不純物除去工程

４．イオン交換工程

以下では、上記工程について、それぞれ説明する。

[0106] ・・粒子除去工程

ろ過工程は、粒子除去工程を有することが好ましい。粒子除去工程は、粒子除去フィルタを用いて、被精製物中の、粒子を除去する工程である。粒子除去フィルタの形態としては、ろ過装置を備える製造装置において、ろ過装置が含有することがあるフィルタとして、既に説明したとおりである。

[0107] ・・金属イオン除去工程

ろ過工程は金属イオン除去工程を有することが好ましい。金属イオン除去工程としては、被精製物を金属イオン吸着フィルタに通過させる工程が好ま

しい。被精製物を金属イオン吸着フィルタに通過させる方法としては特に制限されず、被精製物を移送する管路の途中に、金属イオン吸着フィルタを含有するろ過装置を配置し、上記金属イオン吸着フィルタに、加圧又は無加圧で被精製物を通過させる方法が挙げられる。

金属イオン吸着フィルタとしてはろ過装置を備える製造装置において、ろ過装置が含有することがあるフィルタとして、既に説明したとおりである。

[0108] ・・有機不純物除去工程

ろ過工程は、有機不純物除去工程を有することが好ましい。有機不純物除去工程としては、被精製物を有機不純物吸着フィルタに通過させる工程が好ましい。被精製物を有機不純物吸着フィルタに通過させる方法としては特に制限されず、被精製物を移送する管路の途中に、有機不純物吸着フィルタを含有するろ過装置を配置し、上記ろ過装置に、加圧又は無加圧で有機溶剤を通過させる方法が挙げられる。

有機不純物吸着フィルタとしてはろ過装置を備える製造装置において、ろ過装置が含有することがあるフィルタとして、既に説明したとおりである。

[0109] ・・イオン交換工程

上記ろ過工程は、イオン交換工程を更に有してもよい。

イオン交換工程としては、被精製物をイオン交換ユニットに通過させる工程が好ましい。被精製物をイオン交換ユニットに通過させる方法としては特に制限されず、被精製物を移送する管路の途中に、イオン交換ユニットを配置し、上記イオン交換ユニットに、加圧又は無加圧で有機溶剤を通過させる方法が挙げられる。

[0110] イオン交換ユニットとしては特に制限されず、公知のイオン交換ユニットを用いることができる。イオン交換ユニットとしては、例えば、塔状の容器内にイオン交換樹脂を収容したもの、及び、イオン吸着膜等が挙げられる。

[0111] イオン交換工程の一形態としては、イオン交換樹脂としてカチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂を単床で設けたもの、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂とを複床で設けたもの、及び、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹

脂とを混床で設けたものを用いる工程が挙げられる。

イオン交換樹脂としては、イオン交換樹脂からの水分溶出を低減させるために、極力水分を含まない乾燥樹脂を使用することが好ましい。このような乾燥樹脂としては、市販品を用いることができ、オルガノ社製の１５ＪＳ－ＨＧ・ＤＲＹ（商品名、乾燥カチオン交換樹脂、水分２％以下）、及びＭＳＰＳ２－１・ＤＲＹ（商品名、混床樹脂、水分１０％以下）等が挙げられる。

[0112] イオン交換工程の他の形態としては、イオン吸着膜を用いる工程が挙げられる。

イオン吸着膜を用いることで、高流速での処理が可能である。なお、イオン吸着膜としては特に制限されないが、例えば、ネオセプタ（商品名、アストム社製）等が挙げられる。

上記イオン交換工程は、既に説明した蒸留工程の後に実施されることが好ましい。上記イオン交換工程を経ることで、精製装置内で蓄積した不純物が流出した場合にこれを除去でき、移送管路として利用されるステンレス鋼（ＳＵＳ）等の配管からの溶出物を除去できる。

[0113] 調製工程が有するろ過工程の好適形態としては、製造装置が、タンクと管路で連結され、管路を通じてタンクとの間を流体が移動できるよう配置されたろ過装置を備え、ろ過装置が、除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタ、及び、金属イオン吸着部材からなる群から選択される少なくとも１種（好ましくは両方）のろ過部材を含有し、調製工程が、ろ過部材を用いて有機溶剤をろ過する工程が挙げられる。

また、上記金属イオン吸着部材が、イオン交換可能な金属イオン吸着フィルタを含有し、金属イオン吸着フィルタが、表面に酸基を含有するとより好ましい。

[0114] ＜その他の工程＞

上記薬液の製造方法は、本発明の効果を奏する範囲内において、他の工程を有してもよい。他の工程としては特に制限されないが、例えば、除電工程

が挙げられる。

[0115] （除電工程）

除電工程は、被精製物を除電することで、被精製物の帯電電位を低減させる工程である。

除電方法としては特に制限されず、公知の除電方法を用いることができる。除電方法としては、例えば、被精製物を導電性材料に接触させる方法が挙げられる。

被精製物を導電性材料に接触させる接触時間は、０．００１～６０秒が好ましく、０．００１～１秒がより好ましく、０．０１～０．１秒が更に好ましい。導電性材料としては、ステンレス鋼、金、白金、ダイヤモンド、及びグラッシーカーボン等が挙げられる。

被精製物を導電性材料に接触させる方法としては、例えば、導電性材料からなる接地されたメッシュを管路内部に配置し、ここに被精製物を通す方法等が挙げられる。

[0116] ＜容器＞

上記薬液は、使用時まで一時的に容器内に保管してもよい。上記薬液を保管するための容器としては特に制限されず、公知の容器を用いることができる。

上記薬液を保管する容器としては、半導体製造用途向けに、容器内のクリーン度が高く、不純物の溶出が少ないものが好ましい。

使用可能な容器としては、具体的には、アイセロ化学（株）製の「クリーンボトル」シリーズ、及び、コダマ樹脂工業製の「ピュアボトル」等が挙げられるが、これらに限定されない。

容器として、原材料及び／又は薬液中への不純物混入（コンタミネーション）の防止のために、容器接液部を６種の樹脂の６層の積層構造で構成する多層ボトル、及び、６種の樹脂の７層の積層構造にした多層ボトルを使用することも好ましい。これらの容器としては例えば特開２０１５－１２３３５１号公報に記載の容器が挙げられるが、これらに制限されない。

[0117] この容器の接液部は、非金属材料、又は、ステンレス鋼により形成されたものであることが好ましい。

非金属材料としては、上述した蒸留塔の接液部に用いられる非金属材料で例示した材料が挙げられる。

特に、上記のなかでも、接液部がフッ素樹脂である容器を用いる場合、接液部がポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、又はポリエチレン－ポリプロピレン樹脂である容器を用いる場合と比べて、エチレン又はプロピレンのオリゴマーの溶出という不具合の発生を抑制できる。

このような接液部がフッ素樹脂である容器の具体例としては、例えば、Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製　ＦｌｕｏｒｏＰｕｒｅＰＦＡ複合ドラム等が挙げられる。また、特表平３－５０２６７７号公報の第４頁等、国際公開第２００４／０１６５２６号の第３頁等、及び、国際公開第９９／４６３０９号の第９頁及び１６頁等に記載の容器も用いることができる。なお、非金属材料の接液部とする場合、非金属材料中の薬液への溶出が抑制されていることが好ましい。

[0118] 容器としては、薬液と接触する接液部が、ステンレス鋼から形成されることも好ましく、電解研磨されたステンレス鋼から形成されることがより好ましい。

上記容器に薬液を収容した場合、容器内で保管される薬液中に、不純物金属、及び／又は、有機不純物がより溶出しにくい。

[0119] 上記ステンレス鋼の形態としては、蒸留塔の接液部の材質として既に説明したとおりである。また、電解研磨されたステンレス鋼についても同様である。

[0120] 上記容器の接液部を形成するステンレス鋼中におけるＣｒ／Ｆｅ比としては、タンクの接液部のＣｒ／Ｆｅ比としてすでに説明したとおりである。

[0121] 容器は、溶液を収容前にその内部が洗浄されることが好ましい。洗浄に用いる液体としては、上記洗浄液、上記薬液そのもの、又は、上記薬液を希釈したものが好ましい。上記薬液は、製造後にガロン瓶又はコート瓶等の容器

にボトリングし、輸送、保管されてもよい。ガロン瓶はガラス材料を使用したものであってもそれ以外であってもよい。

[0122] 保管における溶液中の成分の変化を防ぐ目的で、容器内を純度９９．９９９５体積%以上の不活性ガス（チッソ、又はアルゴン等）で置換しておいてもよい。特に、含水率が少ないガスが好ましい。また、輸送、保管に際しては、常温でもよいが、変質を防ぐため、－２０℃から３０℃の範囲に温度制御してもよい。

[0123] （クリーンルーム）

上記薬液の製造、容器の開封及び／又は洗浄、溶液の収容等を含めた取り扱い、処理分析、及び、測定は、全てクリーンルームで行うことが好ましい。クリーンルームは、１４６４４－１クリーンルーム基準を満たすことが好ましい。ＩＳＯ（国際標準化機構）クラス１、ＩＳＯクラス２、ＩＳＯクラス３、及び、ＩＳＯクラス４のいずれかを満たすことが好ましく、ＩＳＯクラス１又はＩＳＯクラス２を満たすことがより好ましく、ＩＳＯクラス１を満たすことが更に好ましい。

[0124] 〔薬液の用途〕

上記実施形態に係る薬液の製造方法により製造される薬液は、半導体製造用に好ましく用いられる。具体的には、リソグラフィ工程、エッチング工程、イオン注入工程、及び、剥離工程等を有する半導体デバイスの製造工程において、各工程の終了後、又は、次の工程に移る前に、有機物を処理するために使用され、具体的にはプリウェット液、現像液、リンス液、及び、剥離液等として好適に用いられる。例えばレジスト塗布前後の半導体基板のエッジエラインのリンスにも使用することができる。

また、上記薬液は、レジスト液（後述する）に含有される樹脂の希釈液としても用いることができる。すなわち、感活性光線性又は感放射線性組成物に含有される溶剤としても用いることができる。

[0125] また、上記薬液は、半導体製造用以外の他の用途でも好適に用いることができ、ポリイミド、センサー用レジスト、レンズ用レジスト等の現像液、及

び、リンス液等としても使用することができる。

また、上記薬液は、医療用途又は洗浄用途の溶媒としても用いることができる。特に、容器、配管、及び、基板（例えば、ウェハ、及び、ガラス等）等の洗浄に好適に用いることができる。

なかでも、上記実施形態に係る薬液の製造方法により製造される薬液は、プリウェット用としてより好ましく用いられる。すなわち、上記実施形態に係る薬液の製造方法により製造される薬液は、プリウェット液として用いることが好ましい。

実施例

[0126] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0127] ［薬液の製造］

実施例、及び、比較例に係る有機溶剤に際し、表１に記載した洗浄液、及び、有機溶剤を準備した。各洗浄液、及び、有機溶剤は、純度９９質量％以上の高純度グレードを用いた。なお、使用した洗浄液に当初含有されていた金属の含有量（質量ｐｐｔ、なお表中では単に「ｐｐｔ」と記した。）を「総金属量」欄に示した。

[0128] 図２に示す精製装置を用いて、薬液を精製した。なお、各薬液を精製する前の精製装置は、それぞれ別の薬液を精製した後のものを使用した、すなわち、精製装置の洗浄前の汚染状況は各実施例、及び、比較例ごとに異なっている。

なお、各実施例、及び、比較例の薬液の製造において用いたフィルタを表１に示した。表１中における各フィルタの略号は以下のとおりであり、「１段目」「２段目」及び「３段目」とは、図２におけるろ過装置１０５において、ポンプ１０４側から順に装着したフィルタを表している。

・ＩＥＸ－ＰＴＦＥ（１５ｎｍ）：Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製の１５ｎｍ　ＩＥ

Ｘ　ＰＴＦＥ（ＰＴＦＥ製の基材の表面にスルホ基を有する孔径１５ｎｍのフィルタ、金属イオン吸着フィルタに該当する。）

・ＰＴＥＥ（１２ｎｍ）：Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製の１２ｎｍ　ＰＴＦＥ（ＰＴＦＥ製の除粒子径１２ｎｍのフィルタ）

・ＵＰＥ（３ｎｍ）：Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製の３ｎｍ　ＰＥフィルター（Ｅｎｔｅｇｒｉｓ製の除粒子径３ｎｍのフィルタ）

[0129] また、タンク１０１の接液部は電解研磨されたステンレス鋼からなり、各実施例、及び、比較例で用いたタンク１０１のステンレス鋼中におけるＦｅ含有量に対する、Ｃｒ含有量の含有質量比を表１の「Ｃｒ／Ｆｅ」欄に記載した。

[0130] 〔洗浄方法〕

各実施例、及び、各比較例の薬液は以下の方法により製造した。

まず、管路２０３から表１に記載した各洗浄液を供給し、供給した洗浄液を蒸留塔２０１で蒸留した。蒸留塔２０１で気化した洗浄液は図示しない凝縮器で液化し、管路２０２を経て、供給口１０２からタンク１０１に収容された。なお、タンク１０１の容量は５０００Ｌで、供給した洗浄液の量は、１５００Ｌだった。次に、上記洗浄液を、タンク１０１中の図示しない撹拌機により１時間撹拌した。次に、撹拌機を停止し、弁１０３、及び、弁１０６を開き、弁１０７を閉じて、ポンプ１０４を起動して、製造装置１００内に洗浄液を循環させた。

次に、供給管路１０９に取り付けられた図示しない流量計によって洗浄液の流量を計測し、循環開始からの洗浄液の累積流量が５０００Ｌとなった時点で、循環洗浄回数１回とした。工程Ａにおける、循環洗浄回数を表１の「循環洗浄回数」欄に記載の回数として予め定め、工程Ａが終了した後、工程Ｂを実施した。

[0131] 〔測定〕

予め定めた循環洗浄回数（表１の「循環洗浄回数」欄に記載した回数）の洗浄後に、洗浄液モニタリング部１１２から、洗浄液の一部を抜き取り、以

下の方法により洗浄液中に含有されるパーティクルの密度等を測定した。なお、以下の測定は、全てＩＳＯ（国際標準化機構）クラス２以下を満たすレベルのクリーンルームで行った。測定精度向上のため、各成分の測定において、通常の測定で検出限界以下である場合は体積換算で１００分の１に濃縮して測定を行い、濃縮前の洗浄液の含有量に換算して含有量を算出した。なお、上記測定条件は、後述する、洗浄液中の不純物金属の含有量の測定、及び、洗浄液中の有機不純物の含有量の測定においても同様である。

[0132] ＜P_{20}密度、及び、P_{100}密度＞

P_{20}密度、及び、P_{100}密度の変化は以下の方法により求めた。

まず、東京エレクトロン社製「ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＬＩＴＨＩＵＳ（商品名）」を用いて、直系３００ｍｍのシリコンウェハ（以下、本明細書において、単に「ウェハ」ともいう。）に、測定試料を、１５００ｒｐｍで回転塗布し、その後、ウェハを乾燥した。次に、このウェハ上のパーティクル数をＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製「ＳＰ－５（商品名）」を用いて測定した。なお、パーティクル数は、その粒子径ごとに以下の３区分で計測した。

・粒子径が２０ｎｍ以下のパーティクル（P_{20}）数（個）
・粒子径が２０ｎｍを超え、６０ｎｍ以下のパーティクル数（個）
・粒子径が６０ｎｍを超え、１００ｎｍ以下のパーティクル数（個）

上記のパーティクル数から、それぞれの粒子径のパーティクルのウェハ上におけるP_{20}密度、及び、P_{100}密度（個／ｃｍ^2）をそれぞれ計算した。

なお、上記区分においては、粒子径が２０ｎｍを超え、１００ｎｍ以下のパーティクル数P_{100}密度の変化は、粒子径が２０ｎｍを超え、６０ｎｍ以下のパーティクルの密度の変化（表中では「P_{20-60}」と記載した。）と、粒子径が６０ｎｍを超え、１００ｎｍ以下のパーティクルの密度変化（表中では「P_{60-100}」と記載した。）の合計となる。すなわち、P_{100}密度の変化は以下の式で表される。

式：P_{100}密度の変化＝P_{20-60}密度の変化＋P_{60-100}密度の変化

[0133] 測定の結果、各実施例では、P_{20}密度の変化は０．５個／ｃｍ^{2}以下となっ

た。そのときのP_{20}密度の変化を表１の「P_{20}」欄に記載した。また、P_{20}密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下となったときの洗浄液のP_{20-60}密度の変化、及び、P_{60-100}密度の変化を表１中の「P_{20-60}」及び「P_{60-100}」欄に示した。

[0134] ＜１００ｎｍを超える粒子径のパーティクル（粗大粒子）数の測定＞

洗浄液中の１００ｎｍを超える粒子径のパーティクル数は以下の方法により測定した。光散乱式液中粒子計数器（リオン株式会社製、型番：ＫＳ－１８Ｆ、光源：半導体レーザ励起固体レーザ（波長５３２ｎｍ、定格出力５００ｍW）、流量：１０ｍＬ／分、測定原理は、動的光散乱法に基づくものである。）を用いて、洗浄液１ｍＬ中に含まれる１００ｎｍ以上のサイズの粒子の計数を５回行い、その平均値を粗大粒子数とした。

なお、上記光散乱式液中粒子計数器は、ＰＳＬ（Ｐｏｌｙｓｔｙｒｅｎｅ Ｌａｔｅｘ）標準粒子液で校正を行った後に測定に供した。

測定の結果、各実施例における洗浄液中の粗大粒子数は、いずれも、５個／ｍＬ以下であった。

[0135] ＜循環洗浄後の洗浄液中の特定不純物金属含有量＞

洗浄液のP_{20}密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下となったときの、洗浄液中の特定不純物金属の含有量（質量ｐｐｔ、なお表中では単に「ｐｐｔ」と記した。）は以下の方法により測定し、結果を表１の「特定不純物金属含有量」欄に示した。

測定には、Ａｇｉｌｅｎｔ　８８００　トリプル四重極ＩＣＰ－ＭＳ(半導体分析用、オプション＃２００）を用いた。上記測定装置によれば、各測定試料中における粒子である特定不純物金属と、それ以外の特定不純物金属（例えば、イオン等）とを分類し、それぞれの含有量を測定することができる。

[0136] ・測定条件

サンプル導入系は石英のトーチと同軸型ＰＦＡ（パーフルオロアルコキシアルカン）ネブライザ（自吸用）、及び、白金インターフェースコーンを使

用した。クールプラズマ条件の測定パラメータは以下のとおりである。

・ＲＦ（Ｒａｄｉｏ　Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ）出力（Ｗ）：６００

・キャリアガス流量（Ｌ／ｍｉｎ）：０．７

・メークアップガス流量（Ｌ／ｍｉｎ）：１

・サンプリング深さ（ｍｍ）：１８

[0137] ＜洗浄液中の沸点が２５０℃以上である有機不純物の含有量＞

洗浄液のP_{20}密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下となったときの、洗浄液中の沸点が２５０℃以上の有機不純物の含有量（質量ｐｐｍ、なお表中では単に「ｐｐｍ」と記した。）は、ガスクロマトグラフ質量分析装置（製品名「ＧＣＭＳ－２０２０」、島津製作所社製、測定条件は以下のとおり）を用いて測定した。なお、得られた測定結果から、有機不純物中の沸点が２５０℃以上である有機不純物を分類し、その含有量もあわせて求めた。結果は表１の「有機不純物含有量」欄に示した。

[0138] （測定条件）

キャピラリーカラム：ＩｎｅｒｔＣａｐ　５ＭＳ／ＮＰ　０．２５ｍｍｌ．Ｄ．　×３０ｍ　ｄｆ＝０．２５μｍ

試料導入法：スプリット　７５ｋＰａ　圧力一定

気化室温度　：２３０℃

カラムオーブン温度：８０℃（２ｍｉｎ）－５００℃（１３ｍｉｎ）昇温速度１５℃／ｍｉｎ

キャリアガス：ヘリウム

セプタムパージ流量：５ｍＬ／ｍｉｎ

スプリット比：２５：１

インターフェイス温度：２５０℃

イオン源温度：２００℃

測定モード：Ｓｃａｎ　ｍ／ｚ＝８５～５００

試料導入量：１μＬ

[0139] 〔薬液の製造〕

洗浄液の２０ｎｍ以下のパーティクルの密度が０．５個／ｃｍ^{2}以下となったら、弁１０６を閉じ、弁１０７を開き、洗浄液を製造装置外へと排出した。

次に、弁１０３を閉じて、タンク１０１の供給口１０２から各実施例、及び、比較例の薬液の原料となる有機溶剤を供給した。なお、供給した薬液の量は１０００Ｌだった。次に、弁１０３、及び、弁１０７を開き、ポンプ１０４を起動し、弁１０３及びポンプ１０４を通じてろ過装置１０５に有機溶剤を流入させ、有機溶剤をろ過して薬液とし、容器１０８から薬液を回収した。

[0140] ＜ハンセン溶解度パラメータ＞

各洗浄液、及び、有機溶剤の各有機溶剤のハンセン溶解度パラメータの水素結合項、分散項、及び、分極項は、ＨＳＰｉＰ（Ｈａｎｓｅｎ Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ Ｐａｒａｍｅｔｅｒ ｉｎ Ｐｒａｃｔｉｃｅ）を用いて計算した。計算値から各ハンセン溶解度パラメータの寄与率を求めた。次に、洗浄液のハンセン溶解度パラメータの寄与率と、有機溶剤のハンセン溶解度パラメータの寄与率との差を求め、表１に示した。なお計算結果は「ＨＰ」の欄に記載した。

[0141] 〔薬液の欠陥抑制性能の評価〕

薬液の欠陥抑制性能は以下の方法で評価した。

まず、東京エレクトロン社製「ＣＬＥＡＮ ＴＲＡＣＫ ＬＩＴＨＩＵＳ（商品名）」を用いて、直系３００ｍｍのシリコンウェハ（以下、本明細書において、単に「ウェハ」ともいう。）に、薬液を、１５００ｒｐｍで回転塗布し、その後、ウェハを乾燥した。次に、このウェハ上の欠陥数（２０～２５ｎｍのサイズ）をＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製「ＳＰ－５（商品名）」を用いて測定した。欠陥抑制性能は以下の基準により評価し、結果を表１の「欠陥抑制性能」欄に示した。

・ＡＡ：欠陥数が５０個未満だった。

・Ａ：欠陥数が５０個以上、８０個未満だった。

・Ｂ：欠陥数が８０個以上、１００個未満だった。

・Ｃ：欠陥数が１００個以上、１５０個未満だった。

・Ｄ：欠陥数が１５０個以上、２００個未満だった。

・Ｅ：欠陥数が２００個以上だった。

[0142]

[表1]

表1（その1）	洗浄液	総金属量(ppt)	有機溶剤	HP	Cr/Fe	循環洗浄回数	フィルタ		
							1段目	2段目	3段目
実施例1	PGMEA	>100	PGMEA	0	0.6	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例2	PGMEA	>100	PGMEA	0	1	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例3	PGMEA	>100	PGMEA	0	1.5	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例4	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例5	PGMEA	>100	PGMEA	0	2.5	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例6	PGMEA	>100	PGMEA	0	3	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例7	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例8	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例9	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例10	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例11	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例12	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例13	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例14	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例15	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例16	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例17	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例18	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例19	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例20	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	2	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例21	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	20	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	
実施例22	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例23	PGMEA	>100	PGMEA	0	2	5	PTFE(12nm)	UPE(3nm)	
実施例24	NMP	>100	PGMEA	16	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例25	PGME	>100	PGMEA	16	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例26	nBA	>100	PGMEA	5	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例27	PC	>100	MIBC	31	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例28	nBA	>100	nBA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例29	PGME	>100	PGME	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例30	CyHe	>100	CyHe	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例31	GBL	>100	GBL	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例32	MIBC	>100	MIBC	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例33	EL	>100	EL	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例34	DMSO	>100	DMSO	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例35	iAA	>100	iAA	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例36	PGMEA/PGME (v/v=7/3)	>100	PGMEA/PGME (v/v=7/3)	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例37	HBM	>100	HBM	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例38	MEK	>100	MEK	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例39	PC	>100	PC	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例40	CyPe	>100	CyPe	0	2	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例41	nBA	>100	nBA	0	0.3	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
実施例42	nBA	>100	nBA	0	3.8	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)
比較例1	nBA	>100	nBA	0	3	5	IEX-PTFE(15nm)	PTFE(12nm)	UPE(3nm)

[0143]

[表2]

表１（その２）	P_{20}（個/cm^2）	P_{20-60}（個/cm^2）	P_{60-100}（個/cm^2）	特定不純物金属含有量				有機物不純物含有量（ppm）	欠陥抑制性能
				Fe（ppt）	Cr（ppt）	Pb（ppt）	Ni（ppt）		
実施例1	0.3	0.08	0.01	0.002	0.001	0.001	0.005	0.08	B
実施例2	0.3	0.05	0.01	0.004	0.001	0.001	0.002	0.1	A
実施例3	0.3	0.08	0.01	0.001	0.001	0.002	0.002	0.1	A
実施例4	0.3	0.04	0.01	0.002	0.001	0.002	0.003	0.06	A
実施例5	0.3	0.06	0.01	0.003	0.002	0.001	0.002	0.1	A
実施例6	0.3	0.08	0.01	0.002	0.001	0.001	0.003	0.09	A
実施例7	0.05	0.01	0.002	0.003	0.001	0.002	0.002	0.1	AA
実施例8	0.45	0.18	0.1	0.002	0.001	0.002	0.003	0.12	B
実施例9	0.3	0.08	0.01	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.06	C
実施例10	0.3	0.08	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.12	A
実施例11	0.3	0.08	0.01	0.3	0.1	0.1	0.2	0.12	B
実施例12	0.3	0.08	0.01	6	2	2	4	0.1	B
実施例13	0.3	0.08	0.01	24	8	8	16	0.12	C
実施例14	0.3	0.08	0.01	35	11	11	21	0.1	D
実施例15	0.3	0.08	0.01	0.001	0.001	0.002	0.002	0.005	A
実施例16	0.3	0.08	0.01	0.004	0.002	0.001	0.002	0.08	B
実施例17	0.3	0.08	0.01	0.002	0.001	0.002	0.005	1	B
実施例18	0.3	0.08	0.01	0.003	0.001	0.002	0.002	20	C
実施例19	0.3	0.08	0.01	0.003	0.002	0.001	0.002	120	D
実施例20	0.3	0.08	0.01	0.001	0.002	0.002	0.002	0.06	B
実施例21	0.02	0.01	0.002	0.004	0.001	0.002	0.003	0.1	AA
実施例22	0.3	0.01	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.12	AA
実施例23	0.3	0.08	0.01	0.003	0.002	0.001	0.005	0.1	B
実施例24	0.02	0.08	0.01	0.001	0.001	0.002	0.002	0.12	A
実施例25	0.03	0.08	0.01	0.002	0.001	0.001	0.003	0.1	A
実施例26	0.03	0.01	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.06	AA
実施例27	0.03	0.08	0.01	0.003	0.001	0.003	0.002	0.1	C
実施例28	0.03	0.01	0.001	0.002	0.001	0.001	0.005	0.1	AA
実施例29	0.04	0.01	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.12	AA
実施例30	0.03	0.01	0.003	0.002	0.001	0.001	0.003	0.09	AA
実施例31	0.02	0.01	0.002	0.003	0.002	0.001	0.002	0.06	AA
実施例32	0.02	0.01	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.1	AA
実施例33	0.03	0.01	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.1	AA
実施例34	0.03	0.01	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.09	AA
実施例35	0.03	0.01	0.003	0.004	0.001	0.001	0.003	0.1	AA
実施例36	0.02	0.01	0.004	0.002	0.002	0.001	0.002	0.06	AA
実施例37	0.04	0.01	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.1	AA
実施例38	0.05	0.01	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.1	AA
実施例39	0.02	0.01	0.003	0.002	0.002	0.001	0.003	0.06	AA
実施例40	0.03	0.01	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.1	AA
実施例41	0.3	0.08	0.01	0.004	0.001	0.001	0.002	0.09	D
実施例42	0.3	0.08	0.01	0.002	0.001	0.001	0.002	0.1	D
比較例1	0.8	0.5	0.3	0.003	0.001	0.001	0.002	0.1	E

[0144] なお、上記表１において、「＜」とあるのは、その右に記載している数値未満であること、「＞」とあるのは、その右に記載している数値を超えること、「ＰＧＭＥＡ／ＰＧＭＥ（ｖ／ｖ＝７／３）」とあるのは、ＰＧＭＥＡとＰＭＧＥを体積比率７対３で混合したものを表す。

[0145] なお、上記表１において、実施例１の薬液に係る各測定結果、及び、製造条件等は、表１（その１－１）、及び、表１（その１－２）にわたって示した。すなわち、表１（その１－１）及び表１（その１－２）において、実施例１の行に記載されているそれぞれの結果等は、いずれも実施例１の薬液に係わるものである。上記は各実施例、及び、各比較例の薬液について同様である。

また、表１中「ｖ／ｖ」とあるのは、混合物の各成分の体積比を示している。

[0146] また、表１に示した結果から、工程Ａと工程Ｂと、を有し、条件１を満たすまで工程Ａ、及び、工程Ｂを繰り返して実施する準備工程と、調整工程と、を有する薬液の製造方法により製造された各実施例の薬液は、優れた欠陥抑制性能を有していた。一方、比較例の薬液は所望の欠陥抑制性能を有していなかった。

また、表１に示した結果から、準備工程において、更に追加条件２を満たすまで、工程Ａと工程Ｂとを繰り返して実施する実施例７の薬液の製造方法により製造された薬液は、実施例４の薬液と比較して、より優れた欠陥抑制性能を有していた。

また、表１に示した結果から、製造装置が、タンクを備え、タンク内の接液部が電解研磨されたステンレス鋼から形成され、接液部における、Ｆｅの含有量に対するＣｒの含有量の含有質量比が０．５を超え、３．５未満である、実施例２６の薬液の製造方法により製造された薬液は、実施例４１の薬液と比較して、Ｆｅの含有量が低くなりやすく、より優れた欠陥抑制性能を有していた。また、実施例２６の薬液の製造方法により製造された薬液は、Ｆｅの含有量に対するＣｒの含有量の含有質量比が３．５未満であるため、

製造される薬液中におけるP_{20}、及び、P_{100}等のパーティクルの含有量が少なくなりやすく、結果として、上記薬液はより優れた欠陥抑制性能を有していた。これは、Ｆｅの含有量に対するＣｒの含有量の含有質量比が３．５を超えると、タンク内の接液部の表面が粗くなりやすく、腐食しやすくなり、接液部のはがれ等が起きやすいためと考えられる。

また、表１に示した結果から、準備工程において、更に追加条件３を満たすまで、工程Ａと工程Ｂとを繰り返して実施する実施例４の薬液の製造方法により製造された薬液は、実施例９及び実施例１３の薬液と比較して、より優れた欠陥抑制性能を有していた。これは、特定不純物金属の含有量が所定の範囲以下であると、特定不純物金属自体を原因とする欠陥の発生が抑制され、特定不純物金属の含有量が所定の範囲以上であると、特定不純物金属同士が凝集しやすくなり、結果として、欠陥の発生が抑制されるためと推測される。

また、表１に示した結果から、準備工程において、更に追加条件４を満たすまで、工程Ａと工程Ｂとを繰り返して実施する実施例１５の薬液の製造方法により製造された薬液は、実施例１８の薬液と比較して、より優れた欠陥抑制性能を有していた。

また、表１に示した結果から、ろ過部材として、金属イオン吸着部材を含有するろ過装置を備える製造装置を用いた実施例４の薬液の製造方法により製造された薬液は、実施例２３の薬液と比較して、より優れた欠陥抑制性能を有していた。これは、金属イオン吸着部材を含有するろ過装置を備える製造装置を用いると、薬液中の不純物金属含有量（特に金属イオン含有量）の合計が低減するためと推測される。

洗浄液のハンセン溶解度パラメータの寄与率と、有機溶剤のハンセン溶解度パラメータの寄与率との差が０～３０である実施例７の薬液の製造方法により製造された薬液は、実施例２２の薬液と比較して、より優れた欠陥抑制性能を有していた。これは、製造装置を洗浄した後、薬液の原料となる有機溶剤を製造装置に導入した場合に、ハンセン溶解度パラメータの寄与率がよ

り近いことにより、ソルベントショックが発生しにくいためと考えられる。

符号の説明

[0147] １００、２００　製造装置

１０１　タンク

１０２　供給口

１０３、１０６、１０７　弁

１０４　ポンプ

１０５　ろ過装置

１０８　容器

１０９　供給管路

１１０　循環管路

１１１　排出部

１１２　洗浄液モニタリング部

１１３　管路

２０１　蒸留塔

２０２、２０３、２０４　管路

２０５、２０６、２０７　弁

請求の範囲

[請求項1] 製造装置を用いて有機溶剤を含有する薬液を製造する、薬液の製造方法であって、

洗浄液を用いて前記製造装置を洗浄する工程Ａと、

前記製造装置から、前記洗浄液を取り出す工程Ｂと、を有し、

前記工程Ａ、及び、前記工程Ｂを行った後、前記製造装置から取り出した前記洗浄液が下記条件１を満たすまで、前記工程Ａ、及び、前記工程Ｂを繰り返して実施する、準備工程と、

前記製造装置にて、前記薬液を調製する、調製工程と、を有する薬液の製造方法。

条件１：前記洗浄液を基板上に塗布し、前記洗浄液の塗布前後での前記基板上における２０ｎｍ以下の粒子径のパーティクルの密度の変化が０．５個／ｃｍ^{2}以下であること。

[請求項2] 前記準備工程において、前記製造装置から取り出した前記洗浄液が、更に、以下の追加条件２を満たすまで、前記工程Ａ、及び、前記工程Ｂを繰り返して実施する、請求項１に記載の薬液の製造方法。

追加条件２：前記洗浄液を基板上に塗布し、前記洗浄液の塗布前後での前記基板上における２０ｎｍを超え、１００ｎｍ以下の粒子径のパーティクルの密度の変化が０．０４個／ｃｍ^{2}以下であること。

[請求項3] 前記製造装置が、タンクを備え、前記タンク内の接液部が電解研磨されたステンレス鋼から形成され、前記接液部における、Ｆｅの含有量に対するＣｒの含有量の含有質量比が０．５を超え、３．５未満である、請求項１又は２に記載の薬液の製造方法。

[請求項4] 前記準備工程において、前記製造装置から取り出した前記洗浄液が、更に、以下の追加条件３を満たすまで、前記工程Ａ、及び、前記工程Ｂを繰り返して実施する、請求項１～３のいずれか一項に記載の薬液の製造方法。

追加条件３：前記洗浄液中における、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｐｂ、及び、Ｎｉ

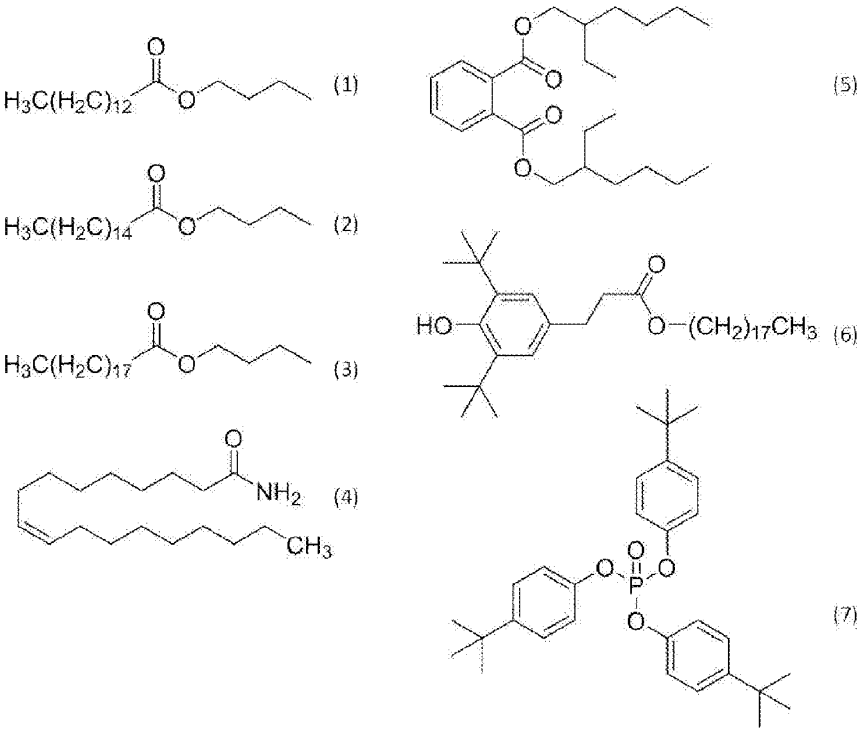
をそれぞれ含有する不純物金属の含有量が、それぞれ０．００１～１０質量ｐｐｔであること。

[請求項5] 前記準備工程において、前記製造装置から取り出した前記洗浄液が、更に、以下の追加条件４を満たすまで、前記工程Ａ、及び、前記工程Ｂを繰り返して実施する、請求項１～４のいずれか一項に記載の薬液の製造方法。

追加条件４：前記洗浄液中の沸点が２５０℃以上の有機不純物の含有量が０．００１～１０質量ｐｐｍであること。

[請求項6] 前記有機不純物が、下記式（１）～（７）からなる群から選択される少なくとも１種を含有する、請求項５に記載の薬液の製造方法。

[化1]



[請求項7] 前記製造装置が、ろ過装置を備え、

前記準備工程において、前記工程Ａ、及び、前記工程Ｂを繰り返して実施する際に、前記工程Ａで既に使用された前記洗浄液を、前記ろ

過装置でろ過し、ろ過された前記洗浄液を再度、新たな工程Ａで使用する、請求項１～６のいずれか一項に記載の薬液の製造方法。

[請求項8] 前記ろ過装置が、除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタ、及び、金属イオン吸着部材からなる群から選択される少なくとも１種のろ過部材を含有する、請求項７に記載の薬液の製造方法。

[請求項9] 前記ろ過部材が、除粒子径が２０ｎｍ以下のフィルタ、及び、金属イオン吸着部材を含有する、請求項８に記載の薬液の製造方法。

[請求項10] 前記金属イオン吸着部材が、イオン交換可能な金属イオン吸着フィルタを含有し、前記金属イオン吸着フィルタが、表面に酸基を含有する、請求項８、又は、９に記載の薬液の製造方法。

[請求項11] 前記洗浄液のハンセン溶解度パラメータの寄与率と、前記有機溶剤のハンセン溶解度パラメータの寄与率との差が０～３０である、請求項１～１０のいずれか一項に記載の薬液の製造方法。

[請求項12] 前記薬液が、プリウェット液、現像液、及び、感活性光線性又は感放射線性組成物に含有される溶剤からなる群から選択される少なくとも１種である、請求項１～１１のいずれか一項に記載の薬液の製造方法。

[請求項13] 有機溶剤を含有する薬液を製造する薬液の製造装置であって、

前記有機溶剤を収容するタンクと、

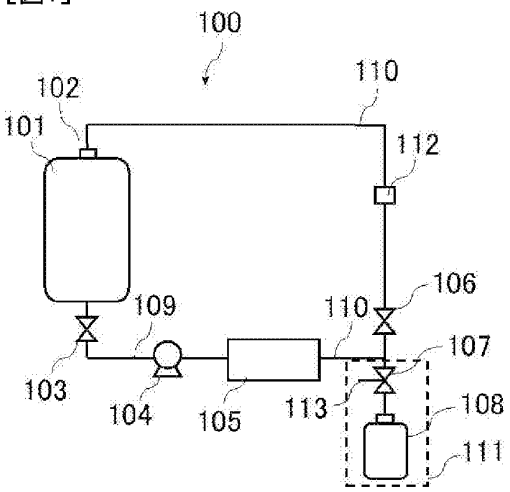
前記タンクと供給管路により接続され、前記タンクから排出された前記有機溶剤をろ過するろ過部と、

前記ろ過部から排出された前記有機溶剤を前記タンクに収容する循環管路と、

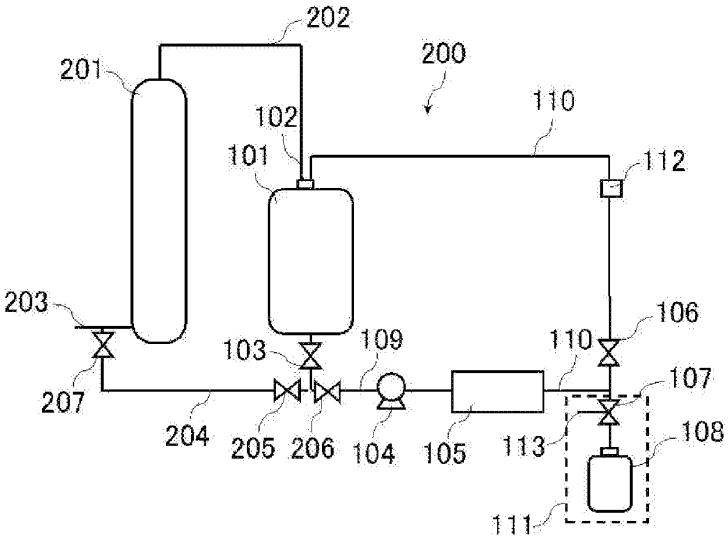
前記循環管路に設けられ、前記薬液を排出する排出部と、

前記タンク、前記供給管路、及び、前記循環管路からなる群から選択される少なくとも１箇所に設けられ、前記製造装置を洗浄するための洗浄液の少なくとも一部を取り出すための洗浄液モニタリング部と、を備える、薬液の製造装置。

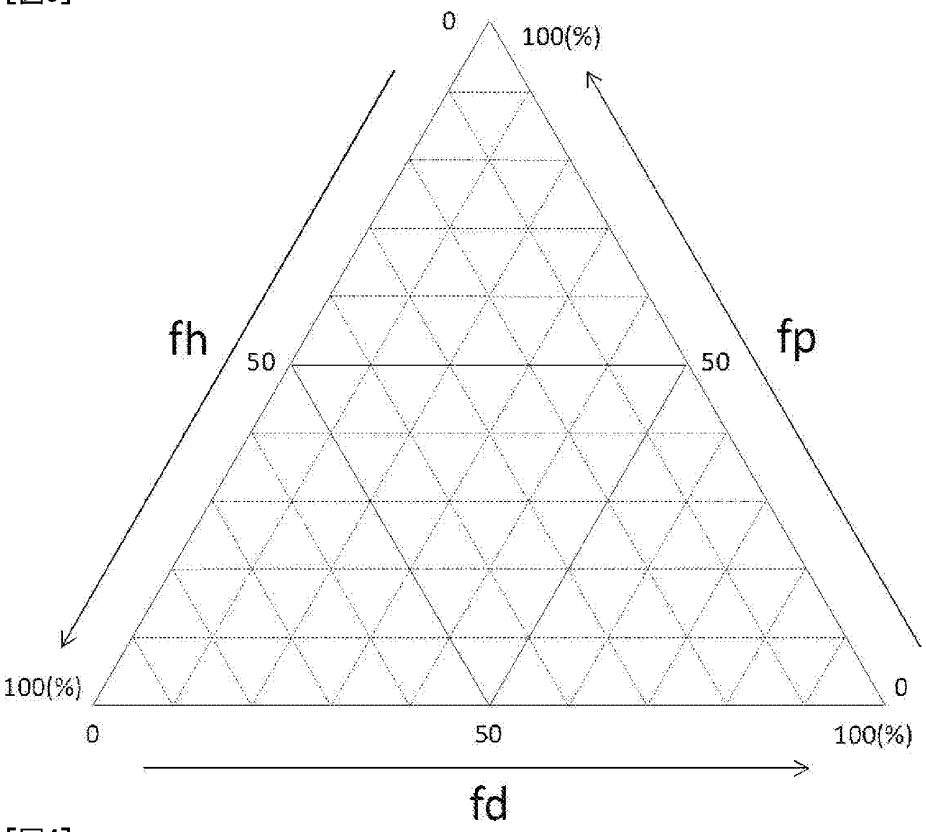
[図1]


100
102
101
110
112
106
109
110
107
103
104
105
113
108
111

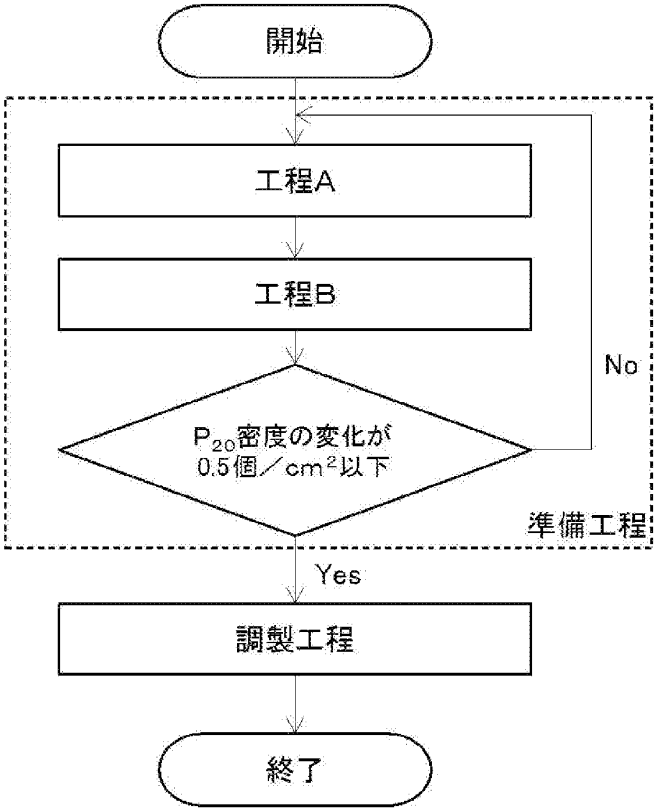
[図2]


202
201
200
110
102
101
112
203
106
103
109
110
107
207
204
205
206
104
105
113
108
111

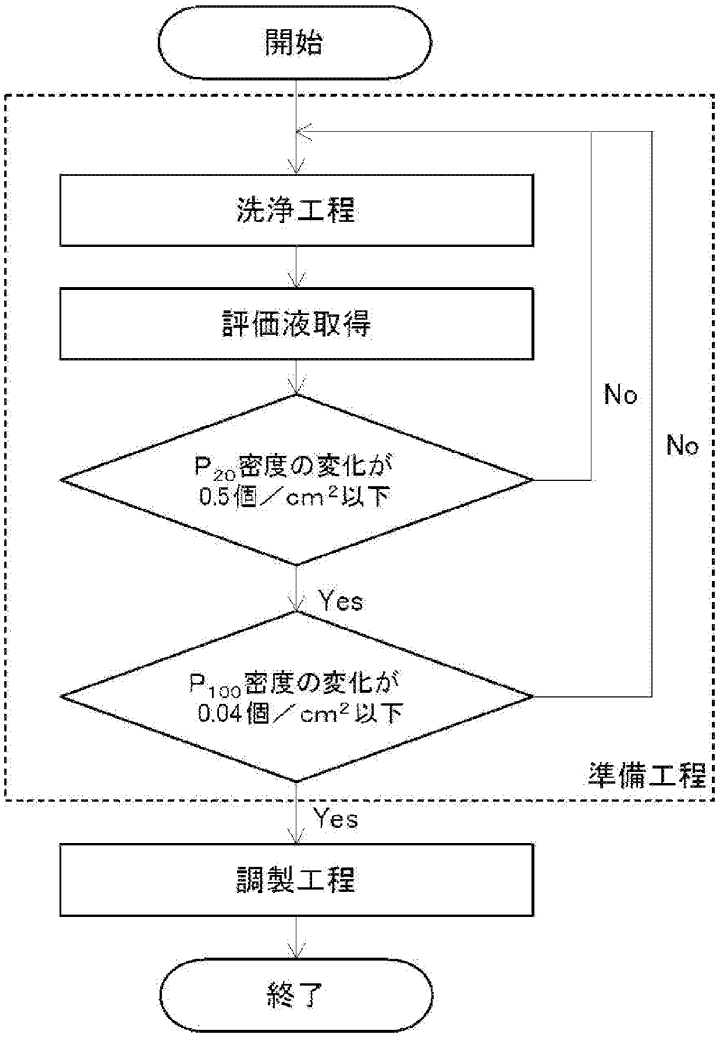
[図3]


0
100(%)
fh
50
50
fp
100(%)
0
0
50
100(%)
fd

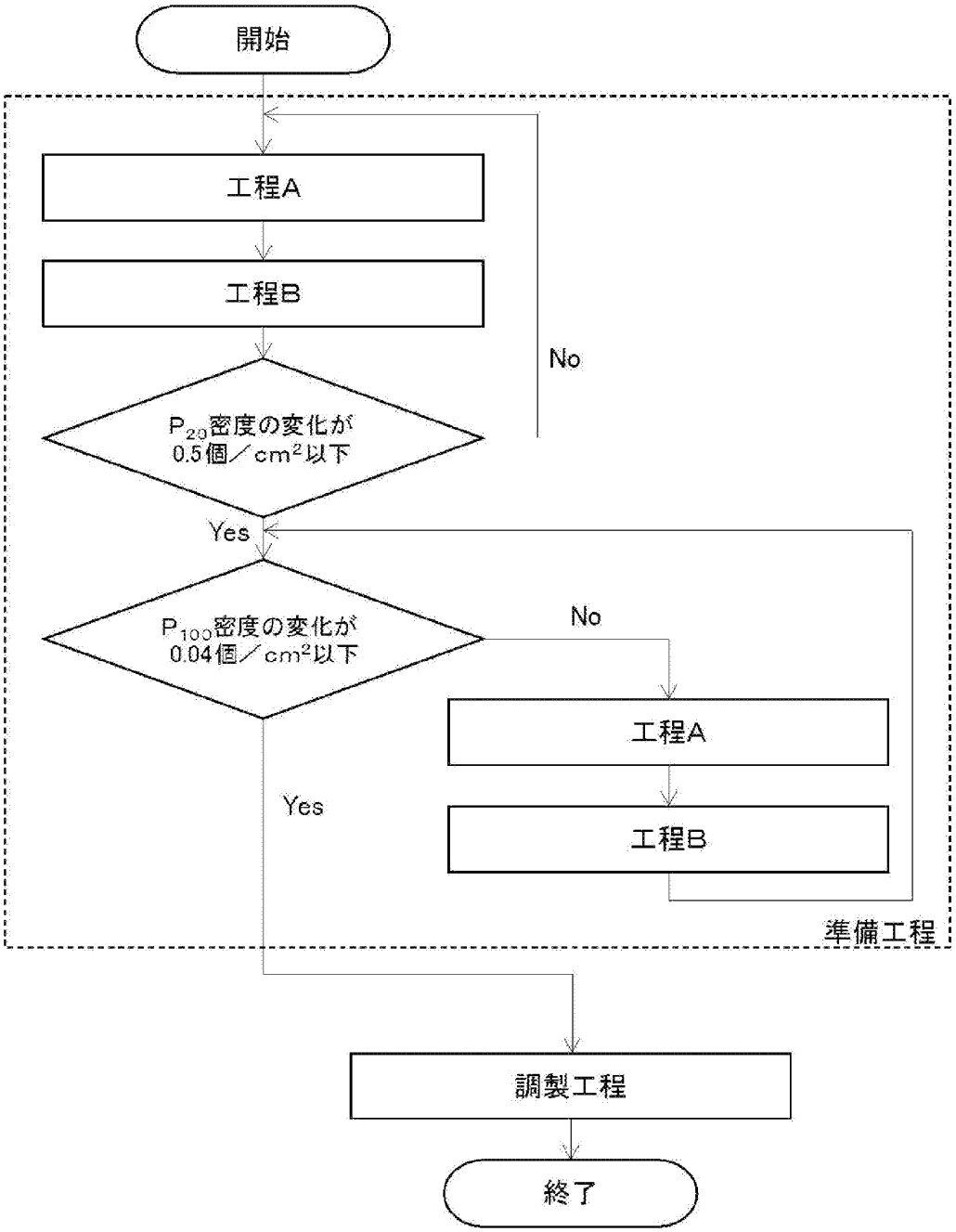
[図4]


開始
工程A
工程B
No
P20密度の変化が
0.5個／cm2以下
準備工程
Yes
調製工程
終了

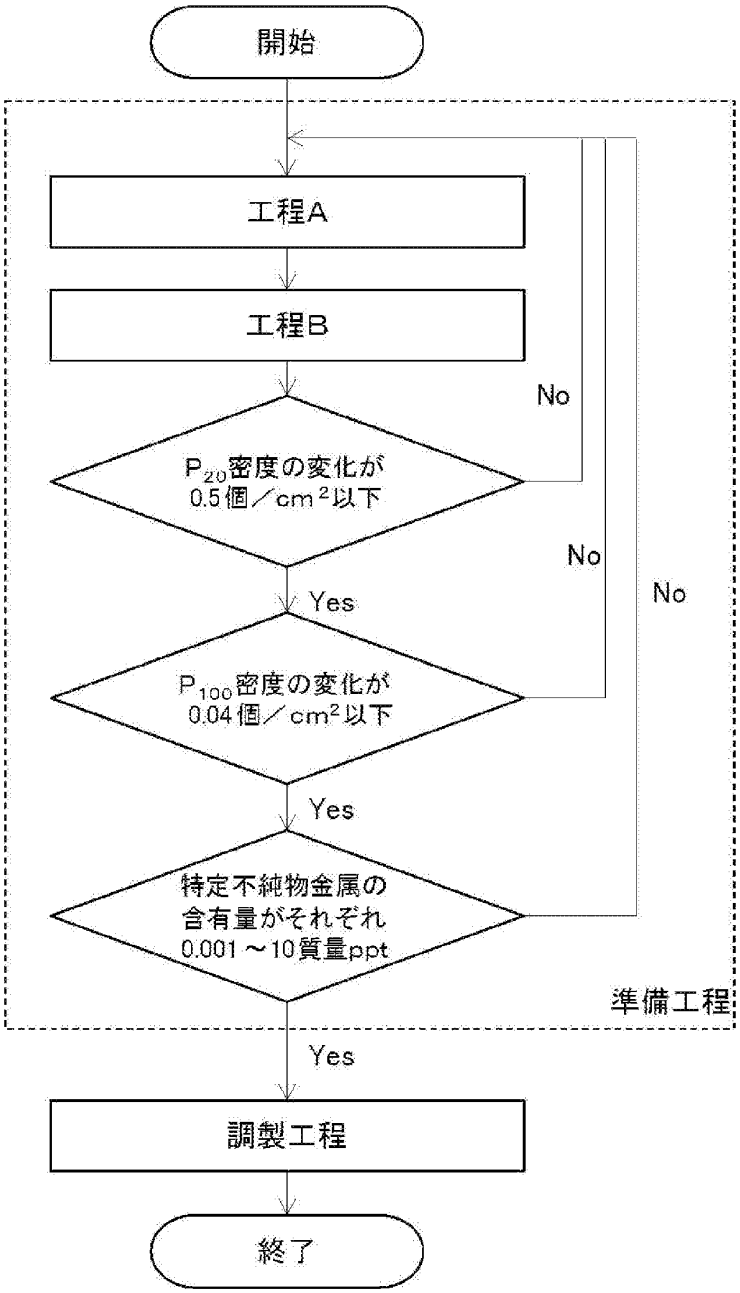
[図5]


開始
洗浄工程
評価液取得
P_{20}密度の変化が
0.5個／cm^2以下
No
No
Yes
P_{100}密度の変化が
0.04個／cm^2以下
準備工程
Yes
調製工程
終了

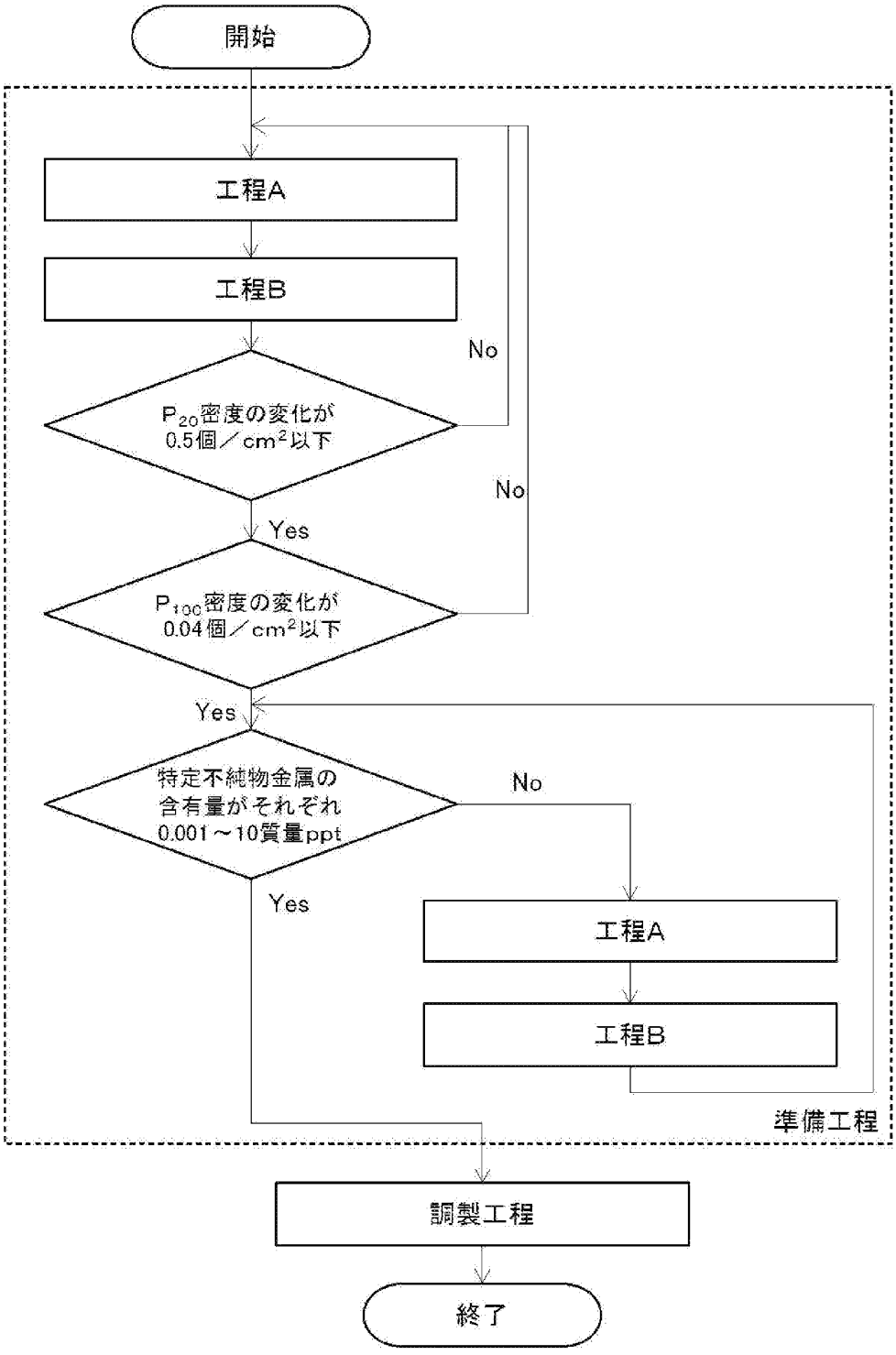
[図6]


開始
工程A
工程B
No
P_{20}密度の変化が
0.5個／cm^2以下
Yes
P_{100}密度の変化が
0.04個／cm^2以下
No
工程A
工程B
Yes
準備工程
調製工程
終了

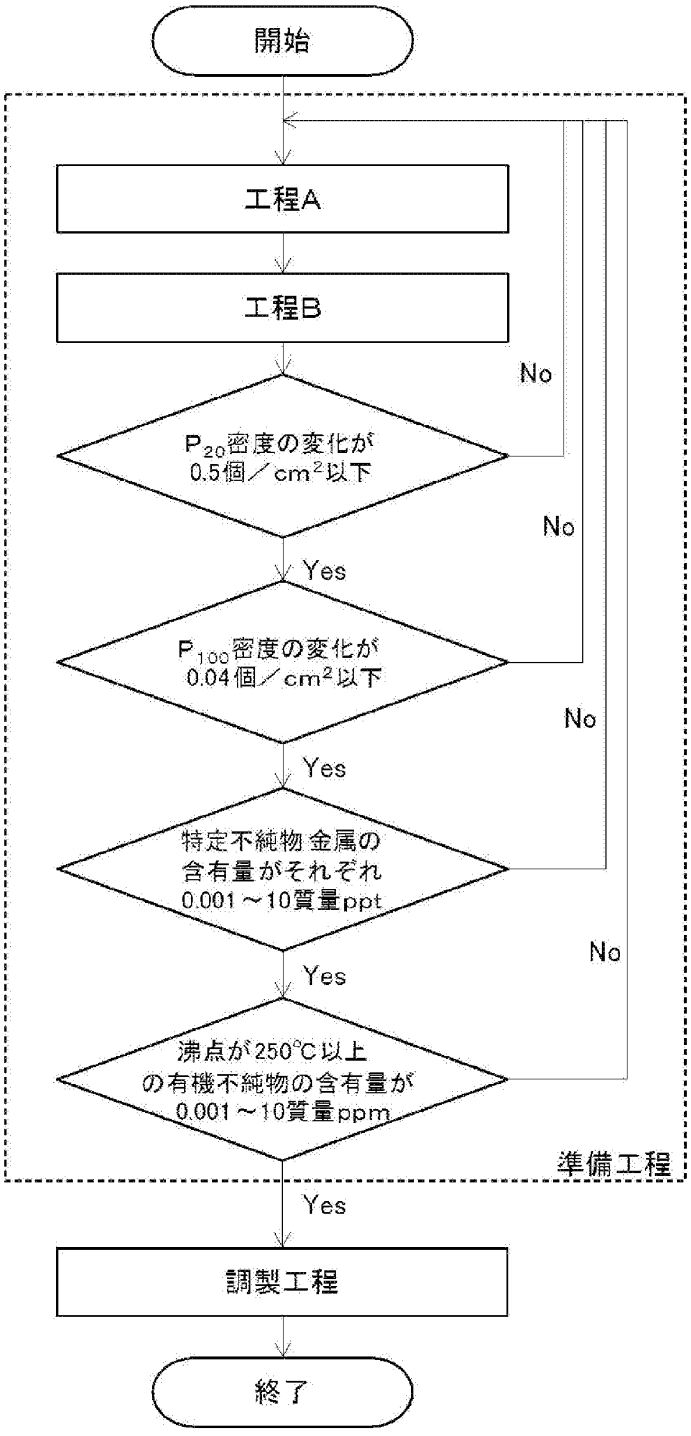
[図7]


開始
工程A
工程B
No
P_{20}密度の変化が
0.5個／cm^{2}以下
No
Yes
No
P_{100}密度の変化が
0.04個／cm^{2}以下
Yes
特定不純物金属の
含有量がそれぞれ
0.001～10質量ppt
準備工程
Yes
調製工程
終了

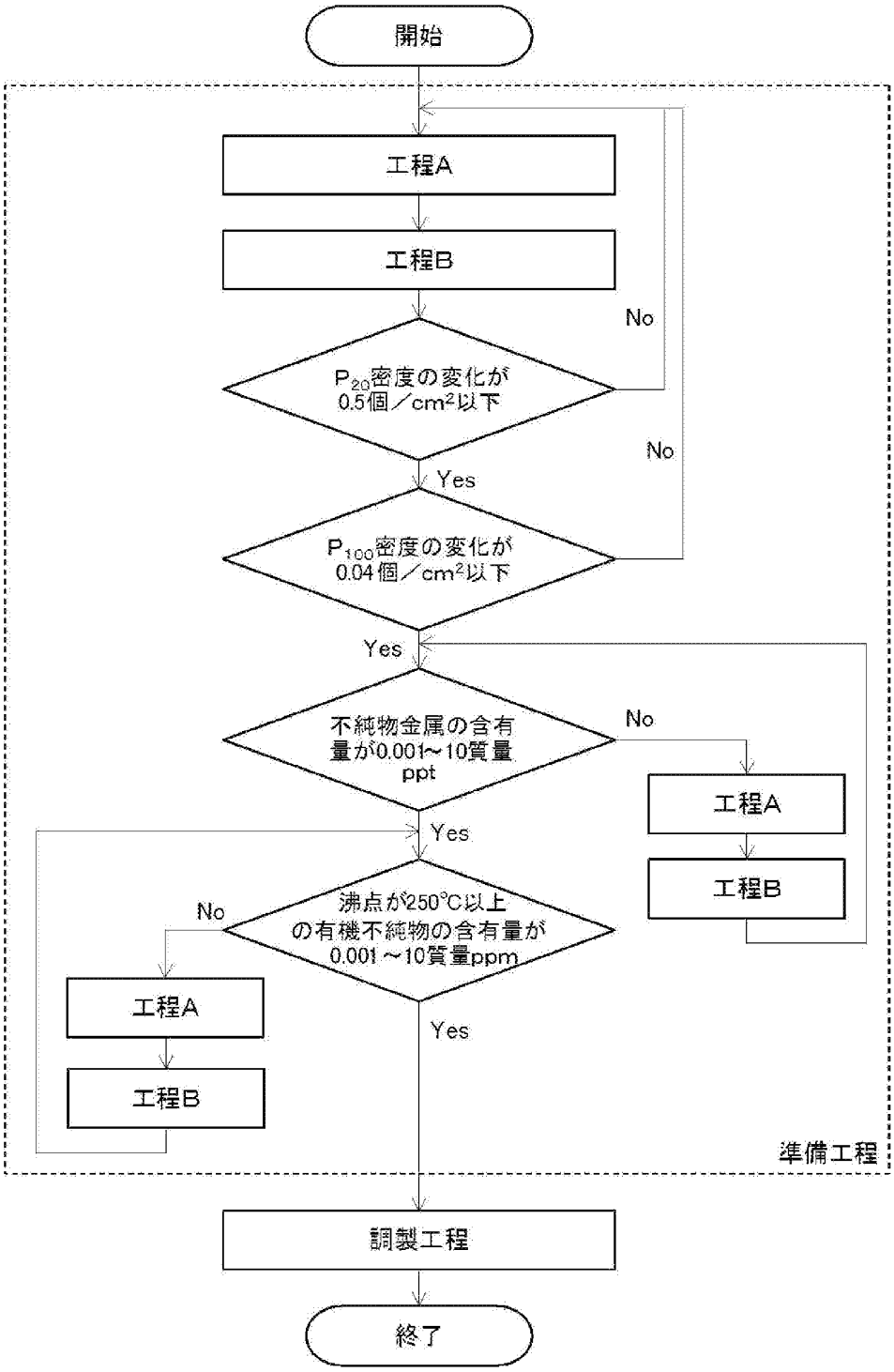
[図8]


開始
工程A
工程B
No
P_{20}密度の変化が
0.5個／cm^2以下
No
Yes
P_{100}密度の変化が
0.04個／cm^2以下
Yes
特定不純物金属の
含有量がそれぞれ
0.001～10質量ppt
No
Yes
工程A
工程B
準備工程
調製工程
終了

[図9]


開始
工程A
工程B
No
P_{20}密度の変化が
0.5個／cm^2以下
No
Yes
P_{100}密度の変化が
0.04個／cm^2以下
No
Yes
特定不純物金属の
含有量がそれぞれ
0.001～10質量ppt
No
Yes
沸点が250℃以上
の有機不純物の含有量が
0.001～10質量ppm
準備工程
Yes
調製工程
終了

[図10]


開始
工程A
工程B
No
P_{20}密度の変化が
0.5個／cm^2以下
No
Yes
P_{100}密度の変化が
0.04個／cm^2以下
Yes
不純物金属の含有
量が0.001~10質量
ppt
No
工程A
工程B
Yes
No
沸点が250℃以上
の有機不純物の含有量が
0.001～10質量ppm
工程A
工程B
Yes
準備工程
調製工程
終了

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/000741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01L21/027(2006.01)i, B08B3/08(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. H01L21/027, B08B3/08, G03F7/004, G03F7/32

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	JP 2015-049395 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 16 March 2015, entire text, all drawings & US 2015/0064625 A1, entire text, all drawings & EP 2843471 A1 & KR 10-2015-0026853 A & TW 201514628 A	1-2, 7-8, 11-12 --- 3-13
Y	JP 2010-169871 A (JSR CORPORATION) 05 August 2010, paragraphs [0001], [0019]-[0024] (Family: none)	3-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 06.02.2018	Date of mailing of the international search report 20.02.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/000741

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-197646 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 09 November 2015, paragraphs [0036]-[0048], fig. 1, 2 & US 2015/0286143 A1, paragraphs [0050]-[0066], fig. 1, 2 & EP 2990871 A2 & KR 10-2015-0115636 A & TW 201602172 A	4-12
Y	JP 2015-072418 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 16 April 2015, paragraphs [0022]-[0041], fig. 1, 2 & US 2015/0099216 A1, paragraphs [0028]-[0057], fig. 1-2 & EP 2857900 A1 & KR 10-2015-0040209 A & TW 201516588 A	5-12
Y	JP 2016-073922 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 12 May 2016, entire text, all drawings (Family: none)	9-12
Y	JP 2013-092686 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 16 May 2013, entire text, all drawings & US 2013/0108958 A1, entire text, all drawings & KR 10-2013-0045815 A & TW 201335695 A	13

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2015)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０００７４１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/027(2006.01)i, B08B3/08(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

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））

Int.Cl.　H01L21/027, B08B3/08, G03F7/004, G03F7/32

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

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
X --- Y	JP 2015-049395 A (信越化学工業株式会社) 2015.03.16, 全文全図 & US 2015/0064625 A1 全文全図 & EP 2843471 A1 & KR 10-2015-0026853 A & TW 201514628 A	1-2, 7-8, 11-12 --- 3-13
Y	JP 2010-169871 A (JSR株式会社) 2010.08.05, [0001], [0019]-[0024] (ファミリーなし)	3-12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
０６．０２．２０１８	２０．０２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｇ　３９０７
長谷　潮
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２６

Entegris, EX1004, p. 316

Ｃ（続き）．　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
Y	JP 2015-197646 A (信越化学工業株式会社) 2015.11.09, [0036]-[0048], 図 1-2 & US 2015/0286143 A1 [0050]-[0066], 図 1-2 & EP 2990871 A2 & KR 10-2015-0115636 A & TW 201602172 A	4-12
Y	JP 2015-072418 A (信越化学工業株式会社) 2015.04.16, [0022]-[0041], 図 1-2 & US 2015/0099216 A1 [0028]-[0057], 図 1-2 & EP 2857900 A1 & KR 10-2015-0040209 A & TW 201516588 A	5-12
Y	JP 2016-073922 A (信越化学工業株式会社) 2016.05.12, 全文全図 (ファミリーなし)	9-12
Y	JP 2013-092686 A (信越化学工業株式会社) 2013.05.16, 全文全図 & US 2013/0108958 A1　全文全図 & KR 10-2013-0045815 A & TW 201335695 A	13

Entegris, EX1004, p. 317

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 3 435 158 A1

(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION
published in accordance with Art. 153(4) EPC

(43) Date of publication:
30.01.2019 Bulletin 2019/05

(21) Application number: **17769966.7**

(22) Date of filing: **10.03.2017**

(51) Int Cl.:
G03F 7/004 *(2006.01)* ***G03F 7/20*** *(2006.01)*
G03F 7/26 *(2006.01)*

(86) International application number:
PCT/JP2017/009652

(87) International publication number:
WO 2017/163922 (28.09.2017 Gazette 2017/39)

(84) Designated Contracting States:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Designated Extension States:
BA ME
Designated Validation States:
MA MD

(30) Priority: **24.03.2016 JP 2016060952**

(71) Applicant: **Fujifilm Corporation**
Minato-ku
Tokyo 106-8620 (JP)

(72) Inventors:
- **TSUBAKI Hideaki**
  Shizuoka 421-0396 (JP)
- **NIHASHI Wataru**
  Shizuoka 421-0396 (JP)

(74) Representative: **Hoffmann Eitle**
Patent- und Rechtsanwälte PartmbB
Arabellastraße 30
81925 München (DE)

(54) ACTIVE RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, METHOD FOR PURIFYING ACTIVE RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, PATTERN-FORMING METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE

(57) Provided are an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition capable of forming a pattern having excellent resolution and few residual defects, a method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, a pattern forming method including the method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, and a method for manufacturing an electronic device. The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition containing a metal cation and a ligand is an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, in which the number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of the composition is 10 or less.

EP 3 435 158 A1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the invention

[0001] The present invention relates to an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, a method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, a pattern forming method, and a method for manufacturing an electronic device.

[0002] More specifically, the present invention relates to an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition which can be used for a process for manufacturing a semiconductor such as an integrated circuit (IC), a process for manufacturing a circuit board for a liquid crystal, a thermal head, or the like, and other lithographic processes of photofabrication, a method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, a pattern forming method, and a method for manufacturing an electronic device.

2. Description of the Related Art

[0003] In processes for manufacturing semiconductor devices such as an integrated circuit (IC) and a large scale integrated circuit (LSI) in the related art, microfabrication by lithography using a resist composition has been carried out.

[0004] Formation of an ultrafine pattern in a submicron region or a quarter-micron region has been demanded in accordance with realization of high integration for integrated circuits. With such a demand, exposure has been performed using g-rays in the related art, but it is now performed using i-rays, and further, as with an excimer laser light (KrF and ArF), a tendency that an exposure wavelength becomes shorter is observed. Moreover, developments in lithography using electron beams (EB), X-rays, or extreme ultraviolet rays (EUV), in addition to the excimer laser light, have also been currently proceeding.

[0005] Under such circumstances, various configurations have been proposed for a resist composition, and for example, JP2011-253185A describes a technique for forming a pattern using a resist composition including water, a metal suboxide cation, a polyatomic inorganic anion, and a ligand including a peroxide group. Further, US2015/0056542A describes a technique for forming a pattern using a resist composition including a metal cation, an organic ligand, and an organic solvent.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0006] However, with the techniques described in JP2011-253185A and US2015/0056542A, deterioration in resolution of a pattern and generation of residual defects occur in a case where foreign matters having chemically or physically different characteristics remain even in small amounts in a resist composition, in particular, in the formation of an ultrafine pattern (for example, a pattern with a line width of 20 nm or less).

[0007] Therefore, an object of the present invention is to provide an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition capable of forming a pattern having excellent resolution and few residual defects, in particular, in the formation of an ultrafine pattern (for example, a pattern with a line width of 20 nm or less), a method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, a pattern forming method including the method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, and a method for manufacturing an electronic device.

[0008] The present inventors have conducted studies, and as a result, they have discovered that it is possible to accomplish the objects by the following means.

<1> An actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition comprising:

a cation including a metal atom; and
a ligand,
in which the number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition is 10 or less.

<2> The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition as described in <1>,
in which the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition contains a suboxide cation of a metal atom, a counter anion, a peroxide-based ligand, and water.

<3> The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition as described in <1>,
in which the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition contains the cation including a metal atom, an organic ligand, and an organic solvent.

Entegris, EX1004, p. 319

<4> The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition as described in any one of <1> to <3>, in which the metal atom is at least one selected from hafnium, zirconium, and tin.
<5> The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition as described in any one of <1> to <4>, in which the metal atom is at least one selected from hafnium and zirconium.
<6> The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition as described in any one of <1> to <4>, in which the metal atom is tin.
<7> A method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, comprising subjecting a solution of an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition containing a cation including a metal atom and a ligand to circulation filtration using a filter of a polyethylene-based resin,
in which the number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition after the circulation filtration is 10 or less.
<8> The method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition as described in <7>, in which the circulation filtration is performed using a filter of a polyamide-based resin in combination with the filter of a polyethylene-based resin.
<9> The method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition as described in <7> or <8>, in which a pore diameter of the filter of a polyethylene-based resin is 10 nm or less.
<10> A pattern forming method comprising the method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition as described in any one of <7> to <9>.
<11> A method for manufacturing an electronic device, comprising the pattern forming method as described in <10>.

[0009] According to the present invention, it is possible to provide an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition capable of forming a pattern having excellent resolution and few residual defects, in particular, in the formation of an ultrafine pattern (for example, a pattern with a line width of 20 nm or less), a method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, a pattern forming method including the method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, and a method for manufacturing an electronic device.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0010]

Fig. 1 is a schematic view for describing a filtration device.
Fig. 2 is a schematic view for describing a filtration device.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0011] Hereinafter, aspects of the present invention will be described.

[0012] Furthermore, in citations for a group (atomic group) in the present specification, in a case where the group (atomic group) is denoted without specifying whether it is substituted or unsubstituted, the group includes both a group (atomic group) having no substituent and a group (atomic group) having a substituent. For example, an "alkyl group" includes not only an alkyl group having no substituent (unsubstituted alkyl group), but also an alkyl group having a substituent (substituted alkyl group).

[0013] "Actinic rays" or "radiation" in the present specification means, for example, a bright line spectrum of a mercury lamp, far ultraviolet rays typified by an excimer laser, extreme ultraviolet rays, X-rays, electron beams, or the like. In the present invention, light means actinic rays or radiation. "Exposure" in the present specification includes, unless otherwise specified, not only exposure using a bright line spectrum of a mercury lamp, far ultraviolet rays typified by an excimer laser, X-rays, extreme ultraviolet rays, or the like, but also lithography by particle rays such as electron beams and ion beams.

[0014] In the present specification, a "(meth)acrylic monomer" means at least one of monomers having a structure of "CH_2=CH-CO-" or "CH_2=C(CH_3)-CO-". Similarly, "(meth)acrylate" and "(meth)acrylic acid" mean "at least one of acrylate or methacrylate" and "at least one of acrylic acid or methacrylic acid", respectively.

[0015] In the present specification, the numerical ranges shown with "to" are used to mean ranges including the numerical values indicated before and after "to" as lower limit values and upper limit values, respectively.

[Actinic Ray-Sensitive or Radiation-Sensitive Composition]

[0016] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention is an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition containing a cation including a metal atom and a ligand, in which the number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of the actinic ray-sensitive or radiation-

Entegris, EX1004, p. 320

sensitive composition is 10 or less.

[0017] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention is not particularly limited, but is preferably a resist composition.

[0018] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition in the present invention is preferably for exposure using electron beams or extreme ultraviolet rays, and more preferably for exposure using extreme ultraviolet rays.

[0019] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention is preferably an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition in any one aspect of (A) or (B).

(A) An actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition containing a suboxide cation (a1) of a metal atom, a counter anion (a2), a peroxide-based ligand (a3), and water (a4).

(B) An actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition containing a cation (b1) including a metal atom, an organic ligand (b2), and an organic solvent (b3).

[0020] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition in the aspect of (A) is also referred to as an "actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A)".

[0021] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition in the aspect of (B) is also referred to as an "actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (B)".

{Actinic Ray-Sensitive or Radiation-Sensitive Composition (A)}

[0022] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition in the aspect of (A) will be described.

<Suboxide Cation (a1) of Metal Atom>

[0023] As the suboxide cation (metal suboxide cation) (a1) of a metal atom included in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A), for example, VO^{2+}, SbO^{+}, ReO_3^{+}, TiO^{2+}, TaO^{3+}, TaO_2^{+}, YO^{+}, NbO^{2+}, MoO^{2+}, WO^{4+}, WO_2^{2+}, AlO^{+}, GaO^{+}, CrO^{+}, FeO^{+}, BiO^{+}, LaO^{+}, CeO^{+}, PrO^{+}, NdO^{+}, PmO^{+}, SmO^{+}, EuO^{+}, GdO^{+}, TbO^{+}, DyO^{+}, HoO^{+}, ErO^{+}, TmO^{+}, YbO^{+}, LuO^{+}, $TiO_y(OH)_z^{(4-2y-z)+}$, $TaO_y(OH)_z^{(5-2y-z)+}$, $YO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $NbO_y(OH)_z^{(4-2y-z)+}$, $MoO_y(OH)_z^{(4-2y-z)+}$, $WO_y(OH)_z^{(6-2y-z)+}$, $AlO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $GaO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $Zn(OH)^{+}$, $CrO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $FeO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $BiO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $LaO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $CeO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $PrO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $NbO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $PmO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $SmO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $EuO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $GdO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $TbO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $DyO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $HoO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $ErO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $TmO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $YbO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, $LuO_y(OH)_z^{(3-2y-z)+}$, ZrO^{2+}, $ZrOOH^{+}$, $Zr(OH)_2^{2+}$, $Zr(OH)_3^{+}$, HfO^{2+}, $HfOOH^{+}$, $Hf(OH)_2^{2+}$, $Hf(OH)_3^{+}$, or a combination thereof can be used. The parameters y and z can be selected such that the ions are electrostatic based on the specific oxidation states of the metal atoms.

[0024] As a preferred metal suboxide cation, a metal suboxide cation having at least one selected from hafnium and zirconium is preferable, and a metal suboxide cation including hafnium is more preferable. Examples thereof include ZrO^{2+}, $ZrOOH^{+}$, $Zr(OH)_2^{2+}$, $Zr(OH)_3^{+}$, HfO^{2+}, $HfOOH^{+}$, $Hf(OH)_2^{2+}$, $Hf(OH)_3^{+}$, a combination thereof, and/or a combination thereof with another metal suboxide cation.

[0025] Furthermore, the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) can further include a metal cation, for example, hafnium (Hf^{4+}), titanium (Ti^{4+}), zirconium (Zr^{4+}), cerium (Ce^{4+}), tin (Sn^{4+}), tantalum (Ta^{5+}), niobium (Nb^{4+}), yttrium (Y^{3+}), molybdenum (Mo^{6+}), tungsten (W^{6+}), aluminum (Al^{3+}), gallium (Ga^{3+}), zinc (Zn^{2+}), chromium (Cr^{3+}), iron (Fe^{3+}), bismuth (Bi^{3+}), scandium (Sc^{3+}), vanadium (V^{4+}), manganese (Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}), cobalt (Co^{2+}, Co^{3+}), nickel (Ni^{2+}, Ni^{3+}), indium (In^{3+}), antimony (Sb^{5+}), iridium (Ir^{3+}, Ir^{4+}), platinum (Pt^{2+}, Pt^{4+}), lanthanum (La^{3+}), praseodymium (Pr^{3+}), neodymium (Nd^{3+}), promethium (Pm^{3+}), samarium (Sm^{3+}), europium (Eu^{3+}), gadolinium (Gd^{3+}), terbium (Tb^{3+}), dysprosium (Dy^{3+}), holmium (Ho^{3+}), erbium (Er^{3+}), thulium (Tm^{3+}), ytterbium (Yb^{3+}), lutetium (Lu^{3+}), or a combination thereof.

[0026] The content ratio of the metal suboxide cation (a1) in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) is preferably from 0.01 mol/L to 1.4 mol/L, more preferably from 0.05 mol/L to 1.2 mol/L, and still more preferably from 0.1 mol/L to 1.0 mol/L.

[0027] The metal suboxide cation (a1) can be used in the form of a salt such as a halogen salt (for example, fluoride, bromide, iodide, or a combination thereof).

<Counter Anion (a2)>

[0028] The counter anion (a2) included in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) may be, for example, either an inorganic anion or an organic anion. Specific examples thereof include a hydroxide ion, a halogen anion (for example, a fluoride ion, a chloride ion, a bromide ion, and an iodide ion), a substituted or unsubstituted alkylcarboxylic acid ion (for example, an acetate ion and a trifluoroacetate ion), a substituted or unsubstituted aryl

Entegris, EX1004, p. 321

carboxylate ion (for example, a benzoate ion), a substituted or unsubstituted alkylsulfonate ion (for example, a methanesulfonate ion and a trifluoromethanesulfonate ion), a substituted or unsubstituted arylsulfonate ion (for example, a para-toluenesulfonate ion and a para-dichlorobenzenesulfonate ion), an aryldisulfonate ion (for example, a 1,3-benzenedisulfonate ion, a 1,5-naphthalenedisulfonate ion, and a 2,6-naphthalenedisulfonate ion), an alkylsulfate ion (for example, a methylsulfate ion), a sulfate ion, a thiocyanate ion, a nitrate ion, a perchlorate ion, a tetrafluoroborate ion, a tetraarylborate ion, a tetrakis(pentafluorophenyl)borate ion ($B^-(C_6F_5)_4$), a hexafluorophosphate ion, a picrate ion, an amide ion (including an amide substituted with an acyl group or a sulfonyl group), and a methide ion (including a methide substituted with an acyl group or a sulfonyl group).

[0029] The counter anion is preferably a counter anion including an oxygen atom, and more preferably a sulfate ion.

[0030] The content ratio of the counter anion (a2) in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) is preferably from 0.5 times to 2.0 times, more preferably from 0.75 times to 1.5 times, and still more preferably from 0.8 times to 1.3 times the content ratio of the metal suboxide cation (a1), on a molar basis.

[0031] Moreover, the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) may include a polyatomic anion which is oxygen-based. Through the formation of a final inorganic oxide, the oxygen-based polyatomic anion can be brought into an oxide in final solid materials. In a similar manner to a case of the cation, the properties of these anions can be dependent on a pH. Examples of the oxygen-based polyatomic anion include SO_4^{2-}, BO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, PO_4^{3-}, WO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, SiO_4^{4-}, a protonated form thereof, and a combination thereof. The molar concentration of the polyatomic anions in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) is preferably about 0.5 to about 2.0 times, more preferably about 0.75 to about 1.5 times, and still more preferably about 0.8 to about 1.3 times the molar concentration of the suboxide cation (a1) of a metal atom. The polyatomic anion may be added as an acid in a case where pH adjustment is suitable, or may also be added together with a desired metal cation. The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) can be prepared into a state that it includes an anion such as a halogen anion which may also be added together with the suboxide cation (a1) of a metal atom. The halogen anion can be reacted with the peroxide-based ligand (a3) to form a halogen molecule such as Cl_2, Br_2, and I_2. The reaction with the halogen anion reduces the peroxide concentration to an amount which is appropriate to the amount of the peroxide added.

[0032] In addition, it is also preferable that the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) contains a counter anion which is soluble in an organic solvent as the counter anion (a2). Examples of the counter anion which is soluble in an organic solvent include a trifluoromethanesulfonic acid and PF_6^-.

<Peroxide-Based Ligand (a3)>

[0033] The peroxide-based ligand (a3) included in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) preferably has a peroxide group (-O-O-), and is more preferably a hydrogen peroxide. Further, an inorganic peroxide-based ligand can also be used as the peroxide-based ligand (a3). Examples of the inorganic peroxide-based ligand include a peroxysulfate ion (SO_5H^-), a peroxydisulfate ion ($S_2O_8^{2-}$), a peroxychlorate ion (ClO_5H^-), and a combination thereof.

[0034] The content ratio of the peroxide-based ligand (a3) in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) is preferably from 0.5 times to 25 times, more preferably from 2 times to 25 times, still more preferably from 3 times to 25 times, particularly preferably from 4 times to 25 times, and most preferably from 5 times to 25 times the content ratio of the metal suboxide cation (a1), on a molar basis.

[0035] As the concentration of the peroxide-based ligand (a3) is higher, the stability of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) is more excellent. The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) can be stabilized against the sedimentation of a solid matter for at least 2 hours while further stirring, and in some cases, can be stabilized for a significantly long period of time such as 1 month or more. As described above, as the peroxide-based ligand (a3), a hydrogen peroxide is preferable, but other inorganic peroxides are suitable in some cases. Further, in another aspect, organic peroxides can be used.

<Water (a4)>

[0036] As the water (a4) included in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A), ultrapure water is preferable.

[0037] A method for preparing the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) is not particularly limited, but a method in which a solution including the metal suboxide cation (a1), a solution including the counter anion (a2), and a solution including the peroxide-based ligand (a3) are individually prepared and then mixed is preferable. It is preferable that the solution including the metal suboxide cation (a1) is mixed with the solution including the peroxide-based ligand (a3) such that the peroxide-based ligand (a3) coordinates to the metal suboxide cation (a1), and the mixture is left to be stabilized for a certain period of time (for example, 5 minutes to 15 minutes), and then mixed with the solution including the counter anion (a2).

Entegris, EX1004, p. 322

{Actinic Ray-Sensitive or Radiation-Sensitive Composition (B)}

[0038] Next, the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition in the aspect of (B) will be described.

<Cation (b1) Including Metal Atom>

[0039] The cation (b1) including a metal atom included in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (B) is preferably a cation (metal cation) of a metal atom, more preferably a cation of at least one metal selected from hafnium, zirconium, tin, antimony, and indium, still more preferably a cation of at least one metal selected from hafnium, zirconium, and tin, and particularly preferably a cation of tin. Further, as other metal cations, a cation of at least one atom selected from titanium, zirconium, hafnium, vanadium, cobalt, molybdenum, tungsten, aluminum, gallium, silicon, germanium, phosphorus, arsenic, yttrium, lanthanum, cesium, and lutetium may be included.

<Organic Ligand (b2)>

[0040] Examples of the organic ligand (b2) included in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (B) include an alkyl group (for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, and a t-butyl group), an aryl group (for example, a phenyl group), an aralkyl group (for example, a benzyl group), an alkenyl group (for example, a vinyl group and an allyl group), and a carboxylic ester (for example, an acetic ester, a propionic ester, a butanoic ester, and a benzoic ester).

[0041] The content ratio of the organic ligand (b2) in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (B) is preferably from 0.25 times to 4 times, more preferably from 0.5 times to 3.5 times, still more preferably from 0.75 times to 3 times, and particularly preferably from 1 time to 2.75 times the content ratio of the cation (b1) including a metal atom, on a molar basis.

<Organic Solvent (b3)>

[0042] Examples of the organic solvent (b3) included in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (B) include an aromatic solvent (for example, xylene and toluene), an ester-based solvent (for example, propylene glycol monomethyl ether acetate, ethyl acetate, and ethyl lactate), an alcohol-based solvent (for example, 2-methyl-2-propanol, 4-methyl-2-pentanol, 1-propanol, 1-butanol, anisole), and a ketone-based solvent (for example, methyl ethyl ketone).

[0043] The flash point of the organic solvent (b3) is preferably 10°C or higher, more preferably 20°C or higher, and still more preferably 25°C or higher.

[0044] The vapor pressure of the organic solvent (b3) at 20°C is preferably 10 kPa or less, more preferably 8 kPa or less, and still more preferably 6 kPa or less.

[0045] The content ratio of the organic solvent (b3) in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (B) is preferably 5 to 1,000 g, and more preferably 10 to 1,000 g, with respect to 1 g of the total solid content of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (B).

[Number of Particles in Liquid]

[0046] The number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention is 10 or less, preferably 7 or less, more preferably 5 or less, and still more preferably 3 or less.

[0047] It is considered that in a case where the number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention is 10 or less, it is possible to form a pattern having excellent resolution and few residual defects, in particular, in the formation of an ultrafine pattern (for example, a pattern with a line width of 20 nm or less).

[0048] The number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less can be measured, for example, using a particle counted using a particle counter KS-41 manufactured by Rion Co., Ltd.

[0049] Examples of a method for setting the number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention to 10 or less include the method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention, which will be described later.

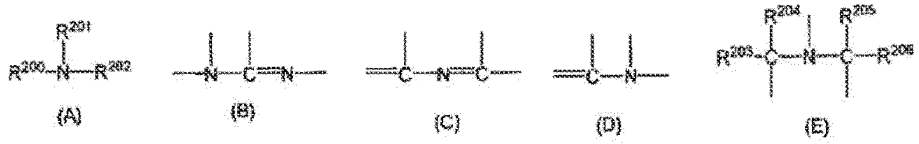
<Basic Compound>

[0050] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention may contain a basic com-

Entegris, EX1004, p. 323

pound. By incorporation of the basic compound, the stability of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition is improved.

[0051] Preferred examples of the basic compound include compounds having structures represented by Formulae (A) to (E).



[0052] In General Formula (A), R^{200}, R^{201}, and R^{202} may be the same as or different from each other, and each independently represent a hydrogen atom, an alkyl group (preferably having 1 to 20 carbon atoms), a cycloalkyl group (preferably having 3 to 20 carbon atoms), or an aryl group (preferably having 6 to 20 carbon atoms), and R^{201} and R^{202} may be bonded to each other to form a ring.

[0053] With regard to the alkyl group, the alkyl group having a substituent is preferably an aminoalkyl group having 1 to 20 carbon atoms, a hydroxyalkyl group having 1 to 20 carbon atoms, or a cyanoalkyl group having 1 to 20 carbon atoms.

[0054] In General Formula (E), R^{203}, R^{204}, R^{205}, and R^{206} may be the same as or different from each other, and each independently represent an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms.

[0055] The alkyl group in General Formulae (A) and (E) may have a substituent or may be not substituted.

[0056] It is more preferable that the alkyl groups in General Formulae (A) and (E) are unsubstituted.

[0057] Preferred examples of the compound include guanidine, aminopyrrolidine, pyrazole, pyrazoline, piperazine, aminomorpholine, aminoalkylmorpholine, and piperidine, and more preferred examples of the compound include a compound having an imidazole structure, a diazabicyclo structure, an onium hydroxide structure, an onium carboxylate structure, a trialkylamine structure, an aniline structure, or a pyridine structure, an alkylamine derivative having a hydroxyl group and/or an ether bond, and an aniline derivative having a hydroxyl group and/or an ether bond.

[0058] Examples of the compound having an imidazole structure include imidazole, 2,4,5-triphenylimidazole, and benzimidazole. Examples of the compound having a diazabicyclo structure include 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, 1,5-diazabicyclo[4,3,0]nona-5-ene, and 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undeca-7-ene. Examples of the compound having an onium hydroxide structure include triarylsulfonium hydroxide, phenacylsulfonium hydroxide, sulfonium hydroxide having 2-oxoalkyl group, and specifically triphenylsulfonium hydroxide, tris(t-butylphenyl)sulfonium hydroxide, bis(t-butylphenyl)iodonium hydroxide, phenacylthiophenium hydroxide, and 2-oxopropylthiophenium hydroxide. The compound having an onium carboxylate structure is a compound in which the anion moiety of the compound having an onium hydroxide structure becomes a carboxylate, and examples thereof include acetate, adamantane-1-carboxylate, and perfluoroalkyl carboxylate. Examples of the compound having a trialkylamine structure include tri(n-butyl)amine and tri(n-octyl)amine. Examples of the compound having an aniline structure include 2,6-diisopropylaniline, N,N-dimethylaniline, N,N-dibutylaniline, and N,N-dihexylaniline. Examples of the alkylamine derivative having a hydroxyl group and/or an ether bond include ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, and tris(methoxyethoxyethyl)amine. Examples of the aniline derivative having a hydroxyl group and/or an ether bond include N,N-bis(hydroxyethyl)aniline.

[0059] Preferred examples of the basic compound include an amine compound further having a phenoxy group and an ammonium salt compound having a phenoxy group.

[0060] As the amine compound, a primary, secondary, or tertiary amine compound can be used, and an amine compound having at least one alkyl group bonded to the nitrogen atom thereof is preferable. The amine compound is more preferably a tertiary amine compound. In the amine compound, as long as at least one alkyl group (preferably having 1 to 20 carbon atoms) is bonded to the nitrogen atom, a cycloalkyl group (preferably having 3 to 20 carbon atoms) or an aryl group (preferably having 6 to 12 carbon atoms) other than the alkyl group may be bonded to the nitrogen atom.

[0061] Incidentally, it is preferable that the amine compound has an oxygen atom in the alkyl chain thereof, thereby forming an oxyalkylene group. The number of oxyalkylene groups per molecule may be 1 or more, and is preferably 3 to 9, and more preferably 4 to 6. The oxyalkylene group is preferably an oxyethylene group ($-CH_2CH_2O-$) or an oxypropylene group ($-CH(CH_3)CH_2O-$ or $-CH_2CH_2CH_2O-$), and more preferably an oxyethylene group.

[0062] As the ammonium salt compound, a primary, secondary, tertiary, or quaternary ammonium salt compound can be used. An ammonium salt compound having at least one alkyl group bonded to the nitrogen atom thereof is preferable. In the ammonium salt compound, as long as at least one alkyl group (preferably having 1 to 20 carbon atoms) is bonded to the nitrogen atom, a cycloalkyl group (preferably having 3 to 20 carbon atoms) or an aryl group (preferably having 6 to 12 carbon atoms) other than the alkyl group may be bonded to the nitrogen atom.

[0063] It is preferable that the ammonium salt compound has an oxygen atom in an alkyl chain thereof, thereby forming an oxyalkylene group. The number of oxyalkylene groups per molecule may be 1 or more, and is preferably 3 to 9, and

Entegris, EX1004, p. 324

more preferably 4 to 6. The oxyalkylene group is preferably an oxyethylene group ($-CH_2CH_2O-$) or an oxypropylene group ($-CH(CH_3)CH_2O-$ or $-CH_2CH_2CH_2O-$), and more preferably an oxyethylene group.

[0064] Examples of the anion in the ammonium salt compound include a halogen atom, sulfonate, borate, and phosphate. Among those, a halogen atom and sulfonate are preferable. Among the halogen atoms, chloride, bromide, and iodide are particularly preferable. Among the sulfonates, an organic sulfonate having 1 to 20 carbon atoms is particularly preferable. Examples of the organic sulfonate include aryl sulfonate and alkyl sulfonate having 1 to 20 carbon atoms. The alkyl group in the alkyl sulfonate may have a substituent. Examples of the substituent include fluorine, chlorine, bromine, an alkoxy group, an acyl group, and an aryl group. Specific examples of the alkyl sulfonate include methane sulfonate, ethane sulfonate, butane sulfonate, hexane sulfonate, octane sulfonate, benzyl sulfonate, trifluoromethane sulfonate, pentafluoroethane sulfonate, and nonafluorobutane sulfonate. Examples of the aryl group in the aryl sulfonate include a benzene ring, a naphthalene ring, and an anthracene ring. The benzene ring, the naphthalene ring, or the anthracene ring may have a substituent. Preferred examples of the substituent include a linear or branched alkyl group having 1 to 6 carbon atoms and a cycloalkyl group having 3 to 6 carbon atoms. Specific examples of the linear or branched alkyl group and the cycloalkyl group include methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-hexyl, and cyclohexyl. Other examples of the substituent include an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, a halogen atom, cyano, nitro, an acyl group, and an acyloxy group.

[0065] The amine compound with a phenoxy group and the ammonium salt compound with a phenoxy group are those having a phenoxy group at the end of the alkyl group of each of the amine compound and the ammonium salt compound opposite to the nitrogen atom. The phenoxy group may have a substituent. Examples of the substituent of the phenoxy group include an alkyl group, an alkoxy group, a halogen atom, a cyano group, a nitro group, a carboxyl group, a carboxylic ester group, a sulfonic ester group, an aryl group, an aralkyl group, an acyloxy group, and an aryloxy group. The position of the substituent may be any of 2- to 6-positions. The number of the substituents may be any in a range of 1 to 5.

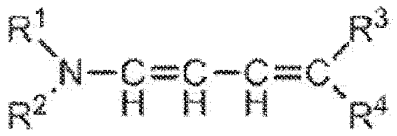
[0066] It is preferable that at least one oxyalkylene group is contained between the phenoxy group and the nitrogen atom. The number of oxyalkylene groups per molecule may be 1 or more, and is preferably 3 to 9, and more preferably 4 to 6. The oxyalkylene group is preferably an oxyethylene group ($-CH_2CH_2O-$) or an oxypropylene group ($-CH(CH_3)CH_2O-$ or $-CH_2CH_2CH_2O-$), and more preferably an oxyethylene group.

[0067] The amine compound having a phenoxy group can be obtained by heating a primary or secondary amine having a phenoxy group with a haloalkyl ether to make a reaction, and then adding an aqueous solution of a strong base such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, and tetraalkylammonium thereto, followed by extraction with an organic solvent such as ethyl acetate and chloroform. Alternatively, the amine compound having a phenoxy group can be obtained by heating a primary or secondary amine with a haloalkyl ether having a phenoxy group at a terminal thereof to make a reaction, and then adding an aqueous solution of a strong base such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, and tetraalkylammonium thereto, followed by extraction with an organic solvent such as ethyl acetate and chloroform.

[0068] As the basic compound, for example, the compounds (amine compounds, amide group-containing compounds, urea compounds, nitrogen-containing heterocycle compounds, and the like) described in paragraphs 0140 to 0144 of JP2013-11833A can be used.

<Ultraviolet Absorber>

[0069] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention may contain an ultraviolet absorber. By incorporation of the ultraviolet absorber, the stability of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition is improved. The ultraviolet absorber is preferably a conjugated diene-based compound, and more preferably a compound represented by General Formula (UV).



(UV)

[0070] In General Formula (UV), R^1 and R^2 each independently represent a hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, or an aryl group having 6 to 20 carbon atoms, and R^1 and R^2 may be the same as or different from each other, but do not represent a hydrogen atom simultaneously in any case.

[0071] R^1 and R^2 may form a cyclic amino group, together with a nitrogen atom to which R^1 and R^2 are bonded. Examples of the cyclic amino group include a piperidino group, a morpholino group, a pyrrolidino group, a hexahydroazepino group, and a piperazino group.

[0072] R^1 and R^2 are each independently preferably an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, more preferably an

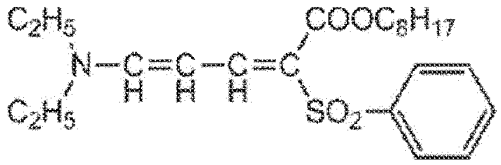
Entegris, EX1004, p. 325

alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, and still more preferably an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms.

[0073] R^3 and R^4 each represent an electron-withdrawing group. Here, the electron-withdrawing group is an electron-withdrawing group having a Hammett's substituent constant, a σ_p value (hereinafter simply referred to as a "σ_p value") from 0.20 to 1.0, and preferably an electron-withdrawing group having a σ_p value from 0.30 to 0.8. R^3 and R^4 may be bonded to each other to form a ring. R^3 and R^4 are each preferably an acyl group, a carbamoyl group, an alkyloxycarbonyl group, an aryloxycarbonyl group, a cyano group, a nitro group, an alkylsulfonyl group, an arylsulfonyl group, a sulfonyloxy group, or a sulfamoyl group, and more preferably an acyl group, a carbamoyl group, an alkyloxycarbonyl group, an aryloxycarbonyl group, a cyano group, an alkylsulfonyl group, an arylsulfonyl group, a sulfonyloxy group, or a sulfamoyl group.

[0074] At least one of R^1, R^2, R^3, or R^4 may be in the form of a polymer derived from a monomer bonded to a vinyl group via a linking group, or a copolymer with other monomers.

[0075] Specific examples of the ultraviolet absorber represented by General Formula (UV) include a compound represented by the following formula. With regard to the description of a substituent of the ultraviolet absorber represented by General Formula (UV), reference can be made to the descriptions in paragraph Nos. 0024 to 0033 of WO2009/123109A (<0040> to <0059> of the corresponding US2011/0039195A), the content of which is incorporated herein by reference. With regard to specific preferred examples of the compound represented by General Formula (UV), reference can be made to the descriptions of Exemplary Compounds (1) to (14) in paragraph Nos. 0034 to 0037 of WO2009/123109A (<0060> of the corresponding US2011/0039195A), the content of which is incorporated herein by reference.



[0076] Examples of commercially available products of the ultraviolet absorber include UV503 (Daito Chemical Co., Ltd.). In addition, as the ultraviolet absorber, ultraviolet absorbers such as an aminodiene-based compound, a salicylate-based compound, a benzophenone-based compound, a benzotriazole-based compound, an acrylonitrile-based compound, and a triazine-based compound can be used. Specific examples thereof include the compounds described in JP2013-68814A. As the benzotriazole-based compound, MYUA series manufactured by MIYOSHI OIL & FAT Co., LTD. (The Chemical Daily, Feb. 1, 2016) may also be used.

<Surfactant>

[0077] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention may include a surfactant. By incorporation of the surfactant, it is possible to form a pattern having less adhesiveness and fewer developing defects with good sensitivity and resolution in a case where an exposure light source at a wavelength of 250 nm or less, and particularly 220 nm or less is used.

[0078] As the surfactant, fluorine-based and/or silicon-based surfactants are particularly preferably used.

[0079] Examples of the fluorine-based and/or silicon-based surfactants include the surfactants described in <0276> of US2008/0248425A. Further, EFTOP EF301 or EF303 (manufactured by Shin-Akita Kasei K.K.); FLORAD FC430, 431, or 4430 (manufactured by Sumitomo 3M Inc.); MEGAFACE F171, F173, F176, F189, F113, F110, F177, F120, or R08 (manufactured by DIC Corporation); SURFLON S-382, SC101, 102, 103, 104, 105, or 106 (manufactured by Asahi Glass Co., Ltd.); TROYSOL S-366 (manufactured by Troy Chemical); GF-300 or GF-150 (manufactured by Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.); SURFLON S-393 (manufactured by Seimi Chemical Co., Ltd.); EFTOP EF121, EF122A, EF122B, RF122C, EF125M, EF135M, EF351, EF352, EF801, EF802, or EF601 (manufactured by JEMCO Inc.); PF636, PF656, PF6320, or PF6520 (manufactured by OMNOVA); or FTX-204G, 208G, 218G, 230G, 204D, 208D, 212D, 218D, or 222D (manufactured by NEOS Co., Ltd.) may be used. In addition, a polysiloxane polymer KP-341 (manufactured by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) can also be used as the silicon-based surfactant.

[0080] Furthermore, in addition to those known surfactants as shown above, the surfactant may be synthesized using a fluoro-aliphatic compound produced by a telomerization process (also called a telomer process) or an oligomerization process (also called an oligomer process). Specifically, a polymer including a fluoro-aliphatic group derived from the fluoro-aliphatic compound may be used as a surfactant as the surfactant. The fluoro-aliphatic compound can be synthesized in accordance with the method described in JP2002-90991A.

[0081] In addition, the surfactants described in <0280> of US2008/0248425A other than the fluorine-based and/or silicon-based surfactants may be used.

Entegris, EX1004, p. 326

[0082] These surfactants may be used alone or in combination of two or more kinds thereof.

[0083] In a case where the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention includes a surfactant, the content of the surfactant is preferably more than 0% by mass and 2% by mass or less, more preferably 0.0001% to 2% by mass, and still more preferably 0.0005% to 1% by mass, with respect to the total solid content of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition.

<Other Additives>

[0084] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention may further include, as such other additives, at least one selected from a dye, a plasticizer, a photosensitizer, a light absorber, and a compound enhancing the solubility in a developer.

[Method for Purifying Actinic Ray-Sensitive or Radiation-Sensitive Composition]

[0085] The method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention includes subjecting a solution of an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition containing a metal cation and a ligand to circulation filtration, using a filter of a polyethylene-based resin. The number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition obtained by the method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention is 10 or less.

<Filter of Polyethylene-Based Resin>

[0086] The filter of a polyethylene-based resin is a filter which has a polyethylene-based resin as a filtering material. Since the filter of a polyethylene-based resin has polyethylene-based resin fibers tightly packed as a filtering material, the size exclusion effect is significant and fine foreign matters can be effectively removed.

[0087] The polyethylene-based resin is a homopolymer or copolymer which has ethylene units in the main chain, and specific examples thereof include polyethylene and high-density polyethylene.

[0088] The filter pore diameter of the filter of a polyethylene-based resin is preferably 50 nm or less, more preferably 30 nm or less, and most preferably 10 nm or less. The lower limit value of the filter pore diameter is preferably 1 nm or more, and more preferably 2 nm or more. In a case where the pore diameter of the filter is 50 nm or less, foreign matters can be sufficiently removed, while in a case where the pore diameter is 1 nm or more, the filtration velocity is not excessively lowered.

[0089] In the present invention, a filter of a polyamide-based resin can also be used in combination with the filter of a polyethylene-based resin.

[0090] The filter of a polyamide-based resin is a filter having a polyamide-based resin as a filtering material. Since the filter of a polyamide-based resin has a polyamide-based resin with polarity as a filtering material, foreign matters with high polarity can be effectively removed.

[0091] The polyamide-based resin is a homopolymer or copolymer which has amide bonds in the main chain thereof, and specific examples thereof include Polyamide 6 and Polyamide 66.

[0092] The filter pore diameter of the filter of a polyamide-based resin is preferably 40 nm or less, more preferably 20 nm or less, and most preferably 10 nm or less. The lower limit value of the filter pore diameter of the filter of a polyamide-based resin is preferably 1 nm or more, and more preferably 2 nm or more.

[0093] In a case where the filter pore diameter of the filter of a polyamide-based resin is 40 nm or less, foreign matters can be sufficiently removed, and in a case where the filter pore diameter is 1 nm or more, the filtration velocity is not excessively slowed down.

<Filtration Device>

[0094] In a case where two or more kinds of filters are used in combination, it is preferable that the 2 two or more kinds of filters are configured to be connected in series such that a solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition passes through the two or more kinds of filters. Any of the filters may be configured to pass first. There is no limit in the number of filters.

[0095] Furthermore, in the purification method of the present invention, a solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition is subjected to filtration while circulating the solution in a filtration device, and therefore, a filter which further includes a pump (for example, a chemical pump) for supplying a solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition to the filter can be suitably used as the filtration device.

Entegris, EX1004, p. 327

<Circulation Filtration>

[0096] In the purification method of the present invention, a solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition is subjected to filtration (which filtration may hereinafter be referred to as "circulation filtration" in some cases) while circulating the solution in a filtration device as described above to pass through a filter in plural times. The number of circulations is 1 or more, preferably 2 to 99, more preferably 4 to 49, and still more preferably 9 to 29. The circulation makes it easy to remove foreign matters. Incidentally, in a case where the number of circulations is 99 or less, the filtration time is not longer, and thus the productivity is excellent. The number of circulations is a number obtained by subtracting 1 from the number of passages of the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition through the filter. That is, in a case where the solution passes through the filter twice, the number of circulations is 1. In a case where the number of passages of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition through the filter is 2 or more, there is no particular limitation, but the number is preferably 3 to 100, more preferably 5 to 50, and still more preferably 10 to 30.

[0097] For example, in a case where the circulation filtration is performed using a device as shown in Fig. 1, the number of circulations can be calculated as [(Integrated amount of the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition passing through the first filter)/(Amount of the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition introduced into the tank)-1].

[0098] In addition, in a case where the circulation filtration is performed using a device as shown in Fig. 2, the number of circulations can be calculated as [(Integrated amount of the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition passing through the first filter)/(Amount of the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition introduced into the tank)-1].

[0099] The time taken for the circulation filtration is preferably 1 day or less. In a case where the filtration time is 1 day or less, the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition hardly causes a chemical change in an environment during the passage through the filtration material, and is thus hardly deteriorated.

[0100] Other conditions for the circulation filtration are not particularly limited. However, the velocity (filtration velocity) at which the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition passes through the filter is preferably set to 20 to 110 Lm^2/hour, and more preferably 50 to 110 Lm^2/hour, in terms of a filtration line velocity. In a case where the filtration line velocity is 20 Lm^2/hour or more, it is less likely to cause filtration failure due to an insufficient pressure even in a case where the viscosity of the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition viscosity is high. On the other hand, in a case where the filtration line velocity is 110 Lm^2/hour or less, the foreign matters adsorbed and/or captured in the filter are hardly released again.

[0101] Furthermore, the temperature (filtration temperature) at which the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition passes through the filter is preferably set to 15°C to 30°C, and more preferably 17°C to 25°C from the viewpoint of maintain the quality of the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition. In a case where the filtration temperature is 15°C or higher, aggregates in the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition are easily generated. On the other hand, in a case where the filtration temperature is 30°C or lower, the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition is hardly deteriorated.

[Pattern Forming Method]

[0102] The pattern forming method of the present invention is a pattern forming method including the method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention.

[0103] The pattern forming method of the present invention is preferably a pattern forming method further including:

(a) a step of forming an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film using the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition,
(b) a step of exposing the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film with actinic rays or radiation, and
(c) a step of developing the exposed actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film with a developer,

using an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition purified by the method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition of the present invention.

<Step (a)>

[0104] The step (a) is a step of forming an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film using an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition. The step (a) is preferably a step of forming an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film by applying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition onto a substrate.

[0105] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition is preferably a resist composition, and the actinic

Entegris, EX1004, p. 328

ray-sensitive or radiation-sensitive film is preferably a resist film.

[0106] Examples of the substrate include the same ones as substrates used in the production of a precision integrated circuit element, such as, for example, a silicon wafer, a silica substrate, a substrate including other inorganic materials, a polymer substrate with an organic polymer (for example, a polycarbonate, a polyimide, a polyester, a polyalkene, and a mixture or copolymer thereof) or the like, and a combination thereof.

[0107] Examples of the application method include suitable application methods such as spin coating, roll coating, flow coating, dip coating, spray coating, and doctor coating. Among those, the spin coating is preferable, and the rotation speed is preferably 500 to 10,000 revolutions per minute (rpm), more preferably 1,000 to 7,500 rpm, and still more preferably 2,000 to 6,000 rpm. If desired, various base films (an inorganic film, an organic film, or an antireflection film) may also be formed on the lower layer of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film.

[0108] The thickness of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film is preferably 1 μm or less, more preferably 250 nm or less, still more preferably 1 to 50 nm, particularly preferably 1 to 40 nm, and most preferably 1 to 25 nm.

[0109] After forming the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film on the substrate, the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film may be heated to remove the solvent included in the film and stabilize the film. The heating temperature is preferably 45°C to 150°C, more preferably 50°C to 130°C, and still more preferably 60°C to 110°C. The heating time is preferably 0.1 minutes or more, more preferably 0.5 to 30 minutes, and still more preferably 0.75 to 10 minutes.

<Step (b)>

[0110] The step (b) is a step of exposing the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film with actinic rays or radiation, and can be performed by the following method, for example.

[0111] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film formed as above is irradiated with actinic rays or radiation by passing the film through a predetermined mask. Further, the irradiation with electron beams is generally lithography (direct drawing) that is performed not through a mask.

[0112] The actinic rays or radiation is not particularly limited, but examples thereof include a KrF excimer laser, an ArF excimer laser, extreme ultraviolet rays, and electron beams, from which the extreme ultraviolet rays or the electron beams are particularly preferable, and the extreme ultraviolet rays are the most preferable.

[0113] The exposure dose for radiation is preferably 1 to 150 mJ/cm^2, more preferably 2 to 100 mJ/cm^2, and still more preferably 3 to 50 mJ/cm^2.

[0114] The exposure dose for electron beams is preferably from 0.1 $\mu C/cm^2$ to 5 mC/cm^2, more preferably from 0.5 $\mu C/cm^2$ to 1 mC/cm^2, and still more preferably from 1 $\mu C/cm^2$ to 100 $\mu C/cm^2$.

[0115] In a case where the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (A) containing the suboxide cation (a1) of a metal atom, the counter anion (a2), the peroxide-based ligand (a3), and water (a4) as described above is used as the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, the "-O-O-" bond in a complex formed from (a1), (a2), and (a3) is broken by the energy of actinic rays or radiation to form a "M-O-M" bond (M represents a metal atom). That is, it is considered that since the compositions in the exposed area and the unexposed area are changed and the solubility in a developer is thus changed, it is possible to form a pattern.

[0116] Furthermore, in a case where the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (B) containing the cation (b1) including a metal atom, the organic ligand (b2), and the organic solvent (b3) as described above is used as the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, the "M-C" bond or the "M-O_2C" bond in a complex formed from (b1) and (b2) is broken by the energy of actinic rays or radiation to form a "M-O" bond or a "M-O-H" bond. That is, it is considered that since the compositions in the exposed area and the unexposed area are changed and the solubility in a developer is thus changed, it is possible to form a pattern.

<Post-Exposure Baking (PEB)>

[0117] In the pattern forming method of the present invention, baking (heating) is preferably performed after the exposure and before performing the development. The heating temperature is not particularly limited as long as a good pattern is formed, and is preferably 45°C to 150°C, more preferably 50°C to 130°C, and still more preferably 60°C to 110°C. The number of times of performing PEB may be one or plural. The heating time is preferably 0.1 minutes or more, more preferably 0.5 to 30 minutes, and still more preferably 0.75 to 10 minutes. The heating can be performed by a means equipped in a normal exposure or development machine, and may also be performed by using a hot plate or the like.

<Step (c)>

[0118] The step (c) is a step of developing the exposed actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film with a developer.

Entegris, EX1004, p. 329

<Developer>

[0119] The developer is preferably a developer containing an alkali developer or an organic solvent. The developer containing an organic solvent can also be referred to as an organic developer.

(Alkali Developer)

[0120] As the alkali developer, an aqueous alkaline solution of inorganic alkalis such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, sodium silicate, sodium metasilicate, and aqueous ammonia, primary amines such as ethylamine and n-propylamine, secondary amines such as diethylamine and di-n-butylamine, tertiary amines such as triethylamine and methyldiethylamine, alcohol amines such as dimethylethanolamine and triethanolamine, tetraalkylammonium hydroxides such as tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide, tetrabutylammonium hydroxide, tetrapentylammonium hydroxide, tetrahexylammonium hydroxide, tetraoctylammonium hydroxide, ethyltrimethylammonium hydroxide, butyltrimethylammonium hydroxide, methyltriamylammonium hydroxide, and dibutyldipentylammonium hydroxide, quaternary ammonium salts such as dimethylbis(2-hydroxyethyl)ammonium hydroxide, trimethylphenylammonium hydroxide, trimethylbenzylammonium hydroxide, and triethylbenzylammonium hydroxide, cyclic amines such as pyrrole and piperidine, or the like can be used.

[0121] Furthermore, alcohols or a surfactant can also be added in an appropriate amount to the aqueous alkaline solution.

[0122] The alkali concentration of the alkali developer is usually 0.1% to 20% by mass.

[0123] The pH of the alkali developer is usually 10.0 to 15.0.

[0124] An aqueous solution including 2.38% by mass of tetramethylammonium hydroxide is particularly preferable as the alkali developer.

[0125] Generally, the developer can be an aqueous acid or base. In order to obtain a sharper image, an aqueous base can be generally used. In order to reduce contaminations caused by the developer, it may be preferable in some cases to use a developer including no metal atom. Accordingly, a composition of a quaternary ammonium hydroxide such as tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide, tetrabutylammonium hydroxide, and a combination thereof is preferable as the developer. A particularly preferred quaternary ammonium hydroxide can be represented by R_4NOH (in which R is a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, or a combination thereof). Further, a mixed quaternary tetraalkylammonium hydroxide can be selected based on empirical evaluation in order to obtain an improved line edge contour. The content ratio of tetraalkylammonium hydroxide in the developer is preferably about 2% to about 40% by mass, more preferably about 3% to about 35% by mass, and still more preferably about 4% to about 30% by mass.

[0126] The developer may include additives to facilitate the developing step, in addition to the components. Suitable examples of the additives include a dissolved salt having a cation selected from the group consisting of ammonium, a d-block metal cation (hafnium, zirconium, and the like), a f-block metal cation (lanthanum, cerium, lutetium, and the like), a p-block metal cation (aluminum, tin, and the like), an alkali metal (lithium, sodium, potassium, and the like), and a combination thereof, and a dissolved salt having an anion selected from the group consisting of fluorine, chlorine, bromine, iodine, nitric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, silicic acid, boric acid, peroxide, butoxide, formic acid, ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA), tungstic acid, molybdenum acid, and the like, and a combination thereof. In a case where these optionally selected additives exist, the developer preferably includes about 10% by mass or less of the additives, and more preferably includes about 5% by mass or less of the additives. These additives can be selected so as to improve contrast, sensitivity, and line width roughness. In addition, by incorporating the additives into the developer, it is possible to suppress formation and precipitation of HfO_2/ZrO_2 particles.

(Organic Developer)

[0127] Next, the organic solvent included in the organic developer will be described.

[0128] The vapor pressure of the organic solvent (or an overall vapor pressure thereof in a case of a mixed solvent) at 20°C is preferably 5 kPa or less, more preferably 3 kPa or less, and still more preferably 2 kPa or less. By setting the vapor pressure of the organic solvent to 5 kPa or less, evaporation of the developer on a substrate or in a development cup is suppressed, the temperature uniformity in the wafer plane is improved, and as a result, the dimensional uniformity in the wafer plane is improved.

[0129] Various organic solvents are widely used as the organic solvent for use in the organic developer, but for example, solvents such as an ester-based solvent, a ketone-based solvent, an alcohol-based solvent, an amide-based solvent, an ether-based solvent, and a hydrocarbon-based solvent can be used.

[0130] The ester-based solvent is a solvent having an ester bond in the molecule, the ketone-based solvent is a solvent having a ketone group in the molecule, the alcohol-based solvent is a solvent having an alcoholic hydroxyl group in the

Entegris, EX1004, p. 330

molecule, the amide-based solvent is a solvent having an amide group in the molecule, and the ether-based solvent is a solvent having an ether bond in the molecule. Among these, there is also a solvent having a plurality of the functional groups in one molecule, but in this case, such a solvent shall correspond to any solvent type including the functional group possessed by the solvent. For example, it is assumed that diethylene glycol monomethyl ether shall also fall under any of an alcohol-based solvent and an ether-based solvent in the categories. In addition, the hydrocarbon-based solvent is a hydrocarbon solvent having no substituent.

[0131] In particular, an organic developer containing at least one solvent selected from an ester-based solvent, a ketone-based solvent, an ether-based solvent, and a hydrocarbon-based solvent is preferable, an organic developer containing an ester-based solvent is more preferable, an organic developer containing butyl acetate or isoamyl acetate is still more preferable, and an organic developer containing isoamyl acetate is the most preferable.

[0132] Examples of the ester-based solvent include methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, isobutyl acetate, pentyl acetate, propyl acetate, isopropyl acetate, amyl acetate (pentyl acetate), isoamyl acetate (isopentyl acetate, 3-methylbutyl acetate), 2-methylbutyl acetate, 1-methylbutyl acetate, hexyl acetate, heptyl acetate, octyl acetate, ethyl methoxyacetate, ethyl ethoxyacetate, butyl butyrate, methyl 2-hydroxyisobutyrate, propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA; also referred to as 1-methoxy-2-acetoxypropane), ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol monopropyl ether acetate, ethylene glycol monobutyl ether acetate, ethylene glycol monophenyl ether acetate, diethylene glycol monomethyl ether acetate, diethylene glycol monopropyl ether acetate, diethylene glycol monoethyl ether acetate, diethylene glycol monophenyl ether acetate, diethylene glycol monobutyl ether acetate, diethylene glycol monoethyl ether acetate, 2-methoxybutyl acetate, 3-methoxybutyl acetate, 4-methoxybutyl acetate, 3-methyl-3-methoxybutyl acetate, 3-ethyl-3-methoxybutyl acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monopropyl ether acetate, 2-ethoxybutyl acetate, 4-ethoxybutyl acetate, 4-propoxybutyl acetate, 2-methoxypentyl acetate, 3-methoxypentyl acetate, 4-methoxypentyl acetate, 2-methyl-3-methoxypentyl acetate, 3-methyl-3-methoxypentyl acetate, 3-methyl-4-methoxypentyl acetate, 4-methyl-4-methoxypentyl acetate, propylene glycol diacetate, methyl formate, ethyl formate, butyl formate, propyl formate, ethyl lactate, butyl lactate, propyl lactate, ethyl carbonate, propyl carbonate, butyl carbonate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, propyl pyruvate, butyl pyruvate, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, methyl propionate, ethyl propionate, propyl propionate, isopropyl propionate, butyl propionate, pentyl propionate, hexyl propionate, heptyl propionate, butyl butanoate, isobutyl butanoate, pentyl butanoate, hexyl butanoate, isobutyl isobutanoate, propyl pentanoate, isopropyl pentanoate, butyl pentanoate, pentyl pentanoate, ethyl hexanoate, propyl hexanoate, butyl hexanoate, isobutyl hexanoate, methyl heptanoate, ethyl heptanoate, propyl heptanoate, cyclohexyl acetate, cycloheptyl acetate, 2-ethylhexyl acetate, cyclopentylpropionate, methyl 2-hydroxypropionate, ethyl 2-hydroxypropionate, methyl-3-methoxypropionate, ethyl-3-methoxypropionate, ethyl-3-ethoxypropionate, and propyl-3-methoxypropionate. Among these, butyl acetate, amyl acetate, isoamyl acetate, 2-methylbutyl acetate, 1-methylbutyl acetate, hexyl acetate, pentyl propionate, hexyl propionate, heptyl propionate, or butyl butanoate is preferably used, and butyl acetate or isoamyl acetate is particularly preferably used.

[0133] Examples of the ketone-based solvent include 1-octanone, 2-octanone, 1-nonanone, 2-nonanone, acetone, 2-heptanone, 4-heptanone, 1-hexanone, 2-hexanone, diisobutyl ketone, cyclohexanone, methylcyclohexanone, phenyl acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, acetylacetone, acetonylacetone, ionone, diacetonyl alcohol, acetyl carbinol, acetophenone, methyl naphthyl ketone, isophorone, propylene carbonate, and γ-butyrolactone, and among these, 2-heptanone is preferable.

[0134] Examples of the alcohol-based solvents include alcohols (monovalent alcohols) such as methanol, ethanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, 3-methyl-1-butanol, tert-butyl alcohol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-decanol, 2-hexanol, 2-heptanol, 2-octanol, 3-hexanol, 3-heptanol, 3-octanol, 4-octanol, 3-methyl-3-pentanol, cyclopentanol, 2,3-dimethyl-2-butanol, 3,3-dimethyl-2-butanol, 2-methyl-2-pentanol, 2-methyl-3-pentanol, 3-methyl-2-pentanol, 3-methyl-3-pentanol, 4-methyl-2-pentanol (methylisobutyl carbinol), 4-methyl-3-pentanol, cyclohexanol, 5-methyl-2-hexanol, 4-methyl-2-hexanol, 4,5-dimethyl-2-hexanol, 6-methyl-2-heptanol, 7-methyl-2-octanol, 8-methyl-2-nonanol, 9-methyl-2-decanol, and 3-methoxy-1-butanol, glycol-based solvents such as ethylene glycol, diethylene glycol, and triethylene glycol, and hydroxyl group-containing glycol ether-based solvents such as ethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether (PGME; also referred to as 1-methoxy-2-propanol), diethylene glycol monomethyl ether, triethylene glycol monoethyl ether, methoxymethylbutanol, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monopropyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monopropyl ether, propylene glycol monobutyl ether, and propylene glycol monophenyl ether. Among these, the glycol ether-based solvent is preferably used.

[0135] Examples of the ether-based solvent include glycol ether-based solvents having no hydroxyl group, such as propylene glycol dimethyl ether, propylene glycol diethyl ether, dipropylene glycol dimethyl ether, dipropylene glycol diethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether, and diethylene glycol diethyl ether, aromatic ether solvents such as anisole and phenetole, dioxane, tetrahydrofuran, tetrahydropyran, perfluoro-2-butyltetrahydrofuran, perfluorotetrahydrofuran, and 1,4-dioxane, in addition to the glycol ether-based solvents containing a hydroxyl group. Other examples thereof include a cyclic aliphatic ether-based solvent having a branched alkyl group, such as cyclopentylisopropyl ether, cy-

Entegris, EX1004, p. 331

clopentyl sec-butyl ether, cyclopentyl tert-butyl ether, cyclohexylisopropyl ether, cyclohexyl sec-butyl ether, and cyclohexyl tert-butyl ether, an acyclic aliphatic ether-based solvent having a linear alkyl group, such as di-n-propyl ether, di-n-butyl ether, di-n-pentyl ether, and di-n-hexyl ether, and an acyclic aliphatic ether-based solvent having a branched alkyl group, such as diisohexyl ether, methylisopentyl ether, ethylisopentyl ether, propylisopentyl ether, diisopentyl ether, methylisobutyl ether, ethylisobutyl ether, propylisobutyl ether, diisobutyl ether, diisopropyl ether, ethylisopropyl ether, and methylisopropyl ether. Among those, from the viewpoint of uniformity in the wafer plane, an acyclic aliphatic ether-based solvent having 8 to 12 carbon atoms is preferable, an acyclic aliphatic ether-based solvent having a branched alkyl group having 8 to 12 carbon atoms is more preferable, and diisobutyl ether, diisopentyl ether, or diisohexyl ether is particularly preferable.

[0136] As the amide-based solvent, for example, N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, hexamethylphosphoric triamide, and 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone can be used.

[0137] Examples of the hydrocarbon-based solvent include aliphatic hydrocarbon-based solvents such as pentane, hexane, octane, nonane, decane, dodecane, undecane, hexadecane, 2,2,4-trimethylpentane, 2,2,3-trimethylhexane, perfluorohexane, and perfluoroheptane, aromatic hydrocarbon-based solvents such as toluene, xylene, ethylbenzene, propylbenzene, 1-methylpropylbenzene, 2-methylpropylbenzene, dimethylbenzene, diethylbenzene, ethylmethylbenzene, trimethylbenzene, ethyldimethylbenzene, and dipropylbenzene, and unsaturated hydrocarbon-based solvents such as octene, nonene, decene, undecene, dodecene, and hexadecene.

[0138] The double bond and the triple bond contained in the unsaturated hydrocarbon-based solvent may be in plural numbers, and may be present at any position of the hydrocarbon chain. Cis and trans forms of the unsaturated hydrocarbon-based solvents may be present as a mixture due to incorporation of double bonds.

[0139] Incidentally, the hydrocarbon-based solvent may be a mixture of compounds having the same number of carbon atoms and a different structure. For example, in a case where decane is used as the aliphatic hydrocarbon-based solvent, 2-methylnonane, 2,2-dimethyloctane, 4-ethyloctane, isodecane, and the like, which are compounds having the same number of carbon atoms and a different structure, may be included in the aliphatic hydrocarbon-based solvent.

[0140] Moreover, the compounds having the same number of carbon atoms and different structures may be included singly or may be included as a plurality of kinds thereof as described above.

[0141] In a case where extreme ultraviolet rays or electron beams are used in the exposing step, for the organic solvent included in the organic developer, an ester-based solvent having 7 or more carbon atoms (preferably 7 to 14 carbon atoms, more preferably 7 to 12 carbon atoms, and still more preferably 7 to 10 carbon atoms) and 2 or less heteroatoms is preferably used in a view of suppressing the swelling of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film.

[0142] The heteroatom of the ester-based solvent is an atom other than a carbon atom and a hydrogen atom, and examples thereof include an oxygen atom, a nitrogen atom, and a sulfur atom. The number of heteroatoms is preferably 2 or less.

[0143] Preferred examples of the ester-based solvent having 7 or more carbon atoms and having 2 or less heteroatoms include amyl acetate, isoamyl acetate, 2-methylbutyl acetate, 1-methylbutyl acetate, hexyl acetate, pentyl propionate, hexyl propionate, butyl propionate, isobutyl isobutyrate, heptyl propionate, and butyl butanoate, and isoamyl acetate is particularly preferable.

[0144] In a case where extreme ultraviolet rays or electron beams are used in the exposing step, the organic solvent included in the organic developer may be a mixed solvent of the ester-based solvent and the hydrocarbon-based solvent or a mixed solvent of the ketone-based solvent and the hydrocarbon-based solvent in place of the ester-based solvent having 7 or more carbon atoms and having 2 or less heteroatoms. Also in this case, it is effective in suppressing the swelling of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film.

[0145] In a case where an ester-based solvent and a hydrocarbon-based solvent are used in combination, it is preferable to use isoamyl acetate as the ester-based solvent. From the viewpoint of adjusting the solubility of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film, a saturated hydrocarbon solvent (for example, octane, nonane, decane, dodecane, undecane, and hexadecane) is preferably used as the hydrocarbon-based solvent.

[0146] In a case where a ketone-based solvent and a hydrocarbon-based solvent are used in combination, it is preferable to use 2-heptanone as the ketone-based solvent. From the viewpoint of adjusting the solubility of an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film, a saturated hydrocarbon solvent (for example, octane, nonane, decane, dodecane, undecane, and hexadecane) is preferably used as the hydrocarbon-based solvent.

[0147] In a case where the mixed solvent is used, the content of the hydrocarbon-based solvent depends on solvent solubility of an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film and is not particularly limited. Therefore, the necessary amount of the hydrocarbon-based solvent may be determined by appropriately adjusting such a mixed solvent.

[0148] The organic solvent may be used as a mixture of a plurality of solvents or may be used in admixture with a solvent other than those described above or with water. However, it is preferable that the moisture content of the whole developer is less than 10% by mass, and it is more preferable that the developer is substantially free of water. The concentration of the organic solvent (total concentration of solvents in a case of mixing a plurality of solvents) in the developer is preferably 50% by mass or more, more preferably 50% to 100% by mass, still more preferably 85% to 100%

Entegris, EX1004, p. 332

by mass, even still more preferably 90% to 100% by mass, and particularly preferably 95% to 100% by mass. Most preferred is a case consisting of substantially only an organic solvent. The case consisting of substantially only an organic solvent is intended to include a case containing a trace amount of a surfactant, an antioxidant, a stabilizer, an anti-foaming agent, or the like.

[0149] It is also preferable that the developer contains an antioxidant so that the generation of an oxidant over time can be suppressed and the content of the oxidant can be further reduced. A known antioxidant may be used as the antioxidant. In a case where the antioxidant is used for semiconductor applications, an amine-based antioxidant or a phenol-based antioxidant is preferably used.

[0150] The content of the antioxidant is not particularly limited, but it is preferably 0.0001% to 1% by mass, more preferably 0.0001% to 0.1% by mass, and still more preferably 0.0001% to 0.01% by mass, with respect to the total mass of the developer. In a case where the content of the antioxidant is 0.0001% by mass or more, a superior antioxidant effect is obtained. In a case where the content of the antioxidant is 1% by mass or less, there is tendency that generation of development residues can be suppressed.

[0151] The developer may contain a basic compound.

[0152] The developer may contain a surfactant. By incorporating the surfactant into the developer, the wettability for the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film is improved, and thus, the development proceeds more effectively.

[0153] In a case where the developer contains a surfactant, the content of the surfactant is preferably 0.001% to 5% by mass, more preferably 0.005% to 2% by mass, and still more preferably 0.01% to 0.5% by mass, with respect to the total mass of the developer.

[0154] As the developing method, for example, a method in which a substrate is immersed in a tank filled with a developer for a certain period of time (a dip method), a method in which development is performed by heaping a developer up onto the surface of a substrate by surface tension, and then allowing to stand it for a certain period of time (a puddle method), a method in which a developer is sprayed on the surface of a substrate (a spray method), a method in which a developer is continuously discharged onto a substrate spun at a constant rate while scanning a developer discharging nozzle at a constant rate (a dynamic dispense method), or the like can be applied.

[0155] Moreover, after the step of performing development, a step of stopping the development by replacing the solvent with another solvent may be carried out.

[0156] The development time is not particularly limited, but is usually 10 to 300 seconds, and preferably 20 to 120 seconds.

[0157] The temperature of the developer is preferably 0°C to 50°C, and more preferably 15°C to 35°C.

[0158] In the developing step, both of development using a developer containing an organic solvent and development using an alkali developer may be performed (so-called double development).

<Step (d)>

[0159] The pattern forming method of the present invention preferably has a step (d) of rising (washing) the developed actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film after the step (c) using a rinsing liquid.

<Rinsing Liquid>

[0160] As the rinsing liquid in the rinsing treatment which is performed after the alkali development, pure water is used, or an appropriate amount of a surfactant can also be added thereto and the mixture can be used.

[0161] In addition, after the developing treatment or the rinsing treatment, a treatment for removing the developer or rinsing liquid adhering on the pattern by a supercritical fluid can be performed.

[0162] As the rinsing liquid in the rinsing treatment which is performed after the organic solvent development, a rinsing liquid containing an organic solvent (organic rinsing liquid) is preferably used.

[0163] The vapor pressure of the rinsing liquid (overall vapor pressure of solvents in a case of being a mixed solvent) at 20°C is preferably from 0.05 kPa to 5 kPa, more preferably from 0.1 kPa to 5 kPa, and still more preferably from 0.12 kPa to 3 kPa. By setting the vapor pressure of the rinsing liquid to from 0.05 kPa to 5 kPa, the temperature uniformity in the wafer plane is improved, the swelling due to permeation of the rinsing liquid is further suppressed, and the dimensional uniformity in the wafer plane is improved.

(Organic Solvent)

[0164] Various organic solvents are used as the organic solvent included in the organic rinsing liquid, but it is preferable to use at least one organic solvent selected from the group consisting of a hydrocarbon-based solvent, a ketone-based solvent, an ester-based solvent, an alcohol-based solvent, an amide-based solvent, and an ether-based solvent. It is particularly preferable that the rinsing liquid includes a hydrocarbon-based solvent. Specific examples of these organic

Entegris, EX1004, p. 333

solvents are the same as those of the organic solvents described for the developer.

[0165] With regard to the organic solvent included in the organic rinsing liquid, in a case where extreme ultraviolet rays or electron beams are used in the exposure step, it is preferable to use a hydrocarbon-based solvent among the organic solvents, and it is more preferable to use an aliphatic hydrocarbon-based solvent. From the viewpoint that the effect is more improved, the aliphatic hydrocarbon-based solvent used in the rinsing liquid is preferably an aliphatic hydrocarbon-based solvent having 5 or more carbon atoms (for example, pentane, hexane, octane, decane, undecane, dodecane, and hexadecane), more preferably an aliphatic hydrocarbon-based solvent having 8 or more carbon atoms, and still more preferably an aliphatic hydrocarbon-based solvent having 10 or more carbon atoms.

[0166] Furthermore, the upper limit of the number of carbon atoms in the aliphatic hydrocarbon-based solvent is not particularly limited, but it may be, for example, 16 or less, preferably 14 or less, and more preferably 12 or less.

[0167] Among the aliphatic hydrocarbon-based solvents, decane, undecane, or dodecane is particularly preferable, and undecane is most preferable.

[0168] By using a hydrocarbon-based solvent (particularly an aliphatic hydrocarbon-based solvent) as the organic solvent included in the rinsing liquid as above, the developer which has been slightly impregnated into the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film after the development is washed away to further exert the effects of further suppressing the swelling and suppressing the pattern collapse.

[0169] Furthermore, examples of the hydrocarbon-based solvent also include unsaturated hydrocarbon-based solvents such as octene, nonene, decene, undecene, dodecene, and hexadecene.

[0170] The double bond and the triple bond contained in the unsaturated hydrocarbon solvent may be plural, and may be present at any position of the hydrocarbon chain. Cis and trans forms of the unsaturated hydrocarbon solvents may be present as a mixture due to incorporation of double bonds.

[0171] Moreover, the hydrocarbon-based solvent may be a mixture of compounds having the same number of carbon atoms and a different structure. For example, in a case where decane is used as the aliphatic hydrocarbon-based solvent, 2-methylnonane, 2,2-dimethyloctane, 4-ethyloctane, isodecane, and the like, which are compounds having the same number of carbon atoms and a different structure, may be included in the aliphatic hydrocarbon-based solvent.

[0172] Incidentally, the compounds having the same number of carbon atoms and different structures may be included singly or may be included as a plurality of kinds thereof as described above.

[0173] A plurality of organic solvents may be mixed, or may be mixed with an organic solvent other than those described above. The solvent may be mixed with water, but the moisture content in the rinsing liquid is usually 60% by mass or less, preferably 30% by mass or less, still more preferably 10% by mass or less, and most preferably 5% by mass or less. By setting the moisture content to 60% by mass or less, good rinsing characteristics can be obtained.

[0174] The rinsing liquid preferably contains a surfactant. With the surfactant, the wettability to the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film is improved, and the washing effects tend to be further improved.

[0175] The content of the surfactant is usually 0.001% to 5% by mass, preferably 0.005% to 2% by mass, and still more preferably 0.01% to 0.5% by mass, with respect to the total mass of the rinsing liquid.

[0176] The rinsing liquid preferably contains an antioxidant. With the antioxidant, generation of an oxidant over time can be suppressed, and the content of the oxidant can be further reduced. Specific examples and the content of the antioxidant are as described in the section of Developer.

[0177] In the rinsing step, the wafer subjected to development is subjected to washing using the rinsing liquid. A method for the washing treatment is not particularly limited, and examples thereof include a method of continuously ejecting a rinsing liquid on a substrate spinning at a given speed (spin coating method), a method of immersing a substrate in a bath filled with a rinsing liquid for a given period of time (dip method), or a method of spraying a rinsing liquid on a substrate surface (spray method). Among them, it is preferable that the washing treatment is carried out by the spin coating method and then the substrate is spun at a rotation speed of 2,000 rpm to 4,000 rpm to remove the rinsing liquid from the substrate.

<Housing Container>

[0178] In a case where the developer is an organic solvent, as an organic solvent that can be used in the developer and the rinsing liquid, it is preferable to use one stored in a housing container for housing an organic treatment liquid, in which the container has a housing portion. The housing container is preferably, for example, a housing container for housing an organic treatment liquid, in which the inner wall of the housing portion being in contact with the organic treatment liquid is formed of a resin different from a polyethylene resin, a polypropylene resin, and a polyethylene-polypropylene resin, or of a metal that has been subjected to rust-preventing and metal elution-preventing treatments. An organic solvent to be used as an organic treatment liquid is contained in the housing portion of the housing container, and the organic solvent discharged from the housing portion can be used in the pattern forming method of the present invention.

[0179] In a case where the housing container further has a sealing part for sealing the housing portion, the sealing

Entegris, EX1004, p. 334

part is also preferably formed of a resin different from a polyethylene resin, a polypropylene resin, and a polyethylene-polypropylene resin, or of a metal that has been subjected to rust-preventing and metal elution-preventing treatments.

[0180] Here, the sealing part means a member capable of shielding the housing portion from the outside air, and suitable examples thereof include a packing and an O ring.

[0181] The resin different from a polyethylene resin, a polypropylene resin, and a polyethylene-polypropylene resin is preferably a perfluoro resin.

[0182] Examples of the perfluoro resin include a tetrafluoroethylene resin (PTFE), a tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer resin (PFA), a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer resin (FEP), a tetrafluoroethylene-ethylene copolymer resin (ETFE), a trifluoroethylene chloride-ethylene copolymer resin (ECTFE), a polyvinylidene fluoride resin (PVDF), a trifluoroethylene chloride copolymer resin (PCTFE), and a polyvinyl fluoride resin (PVF).

[0183] Particularly preferred examples of the perfluoro resin include a tetrafluoroethylene resin, a tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer resin, and a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer resin.

[0184] Examples of the metal which is subjected to the rust-preventing and metal elution-preventing treatments include carbon steel, alloy steel, nickel chrome steel, nickel chrome molybdenum steel, chrome steel, chrome molybdenum steel, and manganese steel.

[0185] As the rust-preventing and metal elution-preventing treatment, a coating technique is preferably applied.

[0186] The coating technique is largely divided into three kinds of coatings such as metal coating (various platings), inorganic coating (various chemical conversion treatments, glass, concrete, ceramics, and the like) and organic coating (a rust-preventing oil, a paint, rubber, and plastics).

[0187] Preferred examples of the coating technique include a surface treatment using a rust-preventing oil, a rust inhibitor, a corrosion inhibitor, a chelate compound, a peelable plastic, or a lining agent.

[0188] Among those, a surface treatment with various corrosion inhibitors such as chromate, nitrite, silicate, phosphate, carboxylic acids such as oleic acid, dimer acid, and naphthalenic acid, a carboxylic acid metallic soap, sulfonate, an amine salt, esters (a glycerin ester or a phosphate ester of a higher fatty acid), and chelate compounds such as ethylenediaminetetraacetic acid, gluconic acid, nitrilotriacetic acid, hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid, and diethylenetriaminepentaacetic acid, and a lining with a fluorine resin are preferable. The surface treatment with a phosphate-treated corrosion inhibitor and the lining with a fluorine resin are particularly preferable.

[0189] Furthermore, a "pre-treatment" which is at a pre-stage for the rust-preventing treatment is also preferably employed as a treatment method which leads to extension of an anti-rust period through a coating treatment although not directly preventing rust, as compared with a direct coating treatment.

[0190] Specific suitable examples of such a pre-treatment include a treatment for removing various corrosive factors, such as chloride and sulfate, which are present on a metal surface, through washing or polishing.

[0191] Specific examples of the housing container include the following ones.

- FluoroPurePFA complex drum manufactured by Entegris Inc. (liquid contact inner surface: PFA resin lining)
- Steel-made drum can be manufactured by JFE (liquid contact inner surface: zinc phosphate film)

[0192] Moreover, examples of the housing container which can be used in the present invention include the containers described in <0013> to <0030> of JP1999-021393A (JP-H11-021393A), and <0012> to <0024> of JP1998-45961A (JP-H10-45961A).

[0193] An electrically conductive compound may be added to the organic treatment liquid in the present invention in order to prevent the failure of chemical liquid pipes or various parts (a filter, an O-ring, a tube, and the like) associated with electrostatic charge and subsequently occurring electrostatic discharge. The electrically conductive compound is not particularly limited, but examples thereof include methanol. The addition amount thereof is not particularly limited, but is preferably 10% by mass or less, and more preferably 5% by mass or less, from the viewpoint of maintaining preferred development characteristics. For the members of the chemical liquid pipes, various pipes coated with stainless steel (SUS), or with polyethylene, polypropylene, or fluorine resins (polytetrafluoroethylene, a perfluoroalkoxy resin, and the like) which has been subjected to an antistatic treatment can be used. Similarly, with respect to the filters and the O-rings, polyethylene, polypropylene, or fluorine resins (polytetrafluoroethylene, a perfluoroalkoxy resin, and the like) which has been subjected to an antistatic treatment can be used.

[0194] Generally, the pattern obtained by the pattern forming method of the present invention is suitably used as an etching mask of a semiconductor device or the like, but it can also be used for other applications. Other applications include, for example, formation of a guide pattern in Directed Self-Assembly (DSA) (see, for example, ACS Nano Vol. 4 No. 8 Pages 4815-4823), and use as a core material (core) of a so-called spacer process (see, for example, JP1991-270227A (JP-H03-270227A) and JP2013-164509A).

Entegris, EX1004, p. 335

[Method for Manufacturing Electronic Device]

[0195] The present invention also relates to a method for manufacturing an electronic device, including the pattern forming method of the present invention as described above.

[0196] An electronic device manufactured by the method for manufacturing an electronic device of the present invention is suitably mounted on electric electronic equipment (such as home electronics, office automation (OA) equipment, media-related equipment, optical equipment, telecommunication equipment, and the like).

EXAMPLES

[0197] Hereinbelow, the present invention will be described in more detail with reference to Examples, but the present invention is not limited thereto.

[0198] [Example 1]

(Preparation of Actinic Ray-Sensitive or Radiation-Sensitive Composition Containing Metal Suboxide Cation, Counter Anion, Peroxide-Based Ligand, and Water)

[0199] Each of different aqueous solutions for a metal suboxide cation, a counter anion, and a peroxide-based ligand was prepared. The aqueous solution including the metal suboxide cation is referred to as a solution (A), the aqueous solution including the peroxide-based ligand is referred to as a solution (B), and the aqueous solution including the counter anion is referred to as a solution (C).

[0200] 500 mL of ultrapure water (electrical resistivity of 18 MΩ·cm) and 0.5 molar $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (99.9% by mass of Alfa Aesar) were mixed to prepare a solution (A).

[0201] H_2O_2 (aqueous) (30% by mass, Mallinckrodt Baker) was diluted with ultrapure water to produce a 6%- to 8%-by-mass H_2O_2 (aqueous) solution, thereby preparing a solution (B).

[0202] A solution (C) including 2 to 5 mol/L H_2SO_4 (aqueous) was obtained at a guaranteed concentration (Fischer Scientific, 5 mol/L) or a concentration solution (98% by mass H_2SO_4, Mallinckrodt Baker) thereof was diluted with ultrapure water.

[0203] The solution (A), the solution (B), and the solution (C) were respectively weighed and put into individual pre-cleaned polyethylene bottles. Ultrapure water in an amount sufficient to obtain a targeted final metal concentration was added to the solution (C). 4.8 mL of the solution (A) (Zr) was poured into 1.8 mL of the solution (B) (H_2O_2) to mix the components in the bottles and left to stand for 5 minutes, and then 2.16 mL of the solution (C) (H_2SO_4 (aqueous)) and 21.24 mL of ultrapure water were poured into the mixture of the solution (A) and the solution (B) and further left to stand for 5 minutes.

[0204] According to the method, 30 mL of a blend of the solutions having a zirconium concentration of 0.16 mol/L was obtained.

[0205] The obtained solution was filtered by the method shown in Table 1 which will be described later to obtain an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (resist composition).

[0206] As the filter used in Examples, filters described below were used, but a filter that is usable in the production method of the present invention is not limited thereto.

[0207] For a polyethylene-made filter, "PE-Clean, High-Density Polyethylene (HDPE)" manufactured by Nihon Pall Ltd. was used. As the pore diameter, a pore diameter described in Table 1 was used. The pore diameter is specifically 2 nm, 5 nm, 10 nm, 30 nm, or 50 nm, and the filtered surface area is each 1.3 m^2, 1.3 m^2, 1.3 m^2, 1.1 m^2, or 1.4 m^2.

[0208] As the Nylon 6,6-made filter, "PhotoClean DDF, Ultipleat P-nylon, filtered surface area of 2,500 cm^2" manufactured by Nihon Pall Ltd. was used. The pore diameters described in Table 1 were used.

(Pattern Formation)

[0209] An 8-inch silicon wafer was used as a substrate. The surface of the silicon wafer was pre-treated with a basic surfactant, an acidic surfactant, O_2 plasma, UV ozone, a piranha etching solution, or dimethyl sulfoxide (DMSO). Subsequently, the silicon wafer was heated to 225°C, and thus, a surface thereof was hydrophilized. The wafer was loaded onto a spin coater, and the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition was quantitatively discharged in the center of the wafer. The amount of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition quantitatively discharged was selected based on a desired coating thickness and a desired size of the wafer. The spin coater was rotated at 100 rotations per minute (rpm) for 5 seconds, and the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition was sprayed on the entire wafer, and then rotated at 3,000 rpm for 30 seconds to form an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film (resist film). The wafer having the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film formed thereon was pre-exposure baked at 100°C for 0.1 minutes, thereby forming an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film having a thickness

Entegris, EX1004, p. 336

of 50 nm.

[0210] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film was irradiated with light rays at a wavelength of 13.5 nm through a pattern mask, using a lithographic processing system having an EUV laser source (MET manufactured by Exitech Ltd., NA 0.3). After irradiation, the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film was post-exposure baked on a hot plate at 100°C for 1 minute. Using a puddle development method, the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film was developed with a 2.38%-by-mass aqueous tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution. Specifically, the developer was brought into contact with the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film for 20 seconds, and then the pattern after development was rinsed with water and dried.

[0211] One inch is 25.4 mm.

[0212] As a pattern mask to be used, a mask in which a light-shielding band that suppresses unnecessary reflection of EUV was disposed in the outer circumference of the pattern may be used, or a mask in which fine irregularities were provided in the bottom of a dug in the light-shielding band may be used. By using such a mask, it is possible to form a circuit pattern by suppressing the "out-of-band light".

[Examples 2 to 4]

[0213] A pattern was obtained by the same method as in Example 1 except that the filtration method was changed to a method described in Table 1.

[Example 5]

(Preparation of Actinic Ray-Sensitive or Radiation-Sensitive Composition Containing Metal Suboxide Cation, Counter Anion, Peroxide-Based Ligand, and Water)

[0214] Each of different aqueous solutions for a metal suboxide cation, a counter anion, and a peroxide-based ligand was prepared. The aqueous solution including the metal suboxide cation is referred to as a solution (A2), the aqueous solution including the peroxide-based ligand is referred to as a solution (B2), and the aqueous solution including the counter anion is referred to as a solution (C2).

[0215] A 0.5 molar $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ (204.76 g, 98% by mass of Alfa Aesar) solution which had been mixed with 500 mL of ultrapure water was filtered to prepare a solution (A2).

[0216] H_2O_2 (aqueous) (30% by mass, ultrapure water to produce a 6%- to 8%-by-mass Mallinckrodt Baker) was diluted with a (aqueous) H_2O_2 solution to prepare a solution (B2).

[0217] A solution (C2) including 2 to 5 mol/L H_2SO_4 (aqueous) was obtained at a guaranteed concentration (Fischer Scientific, 5 mol/L) or a concentration solution (98% by mass H_2SO_4, Mallinckrodt Baker) thereof was diluted with ultrapure water.

[0218] The solution (A2), the solution (B2), and the solution (C2) were respectively weighed and put into individual pre-cleaned polyethylene bottles. Ultrapure water in an amount sufficient to obtain a targeted final metal concentration was added to the solution (C2). Then, 4.5 mL of the solution (A2) (Hf) was poured into 16.875 mL of the solution (B2) (H_2O_2) to mix the components in the bottles and left to stand for 5 minutes, and then 1.8 mL of the solution (C2) (H_2SO_4 (aqueous)) and 6.825 mL of ultrapure water were poured into the mixture of the solution (A2) and the solution (B2) and further left to stand for 5 minutes.

[0219] According to the method, 30 mL of a blend of the solutions having a hafnium concentration of 0.15 mol/L was obtained.

[0220] The obtained solution was filtered by the method shown in Table 1 which will be described later to obtain an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (resist composition).

(Pattern Formation)

[0221] A pattern was formed by performing the same procedure as in Example 1 using the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition obtained above.

[Examples 6 to 8]

[0222] A pattern was obtained by the same method as in Example 5 except that the filtration method was changed to a method described in Table 1.

Entegris, EX1004, p. 337

[Example 9]

(Preparation of Actinic Ray-Sensitive or Radiation-Sensitive Composition Containing Cation Including Metal Atom, Organic Ligand, and Organic Solvent)

[0223] Powder (TCI America) of 0.209 g of monobutyltin oxide (BuSnOOH) was added to 10 mL of 4-methyl-2-pentanol. This solution was placed in an airtight container and stirred for 24 hours. Thereafter, the solution was centrifuged for 15 minutes at 4,000 rpm, and the insolubles were filtered through a polytetrafluoroethylene (PTFE)-made syringe filter having a pore diameter of 0.45 μm to obtain an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition (resist composition).

(Pattern Formation)

[0224] A 25 mm×25 mm silicon wafer was used as a substrate. The surface of the silicon wafer was pretreated with ultraviolet ozone for a 10-minute cycle. A selected actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition was spin-coated on the wafer for 30 seconds at 4,500 rpm to form an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film (resist film). The wafer having the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film formed thereon was pre-exposure baked at 100°C for 2 minutes, thereby forming an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film having a thickness of 22 nm.

[0225] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film was irradiated with 101 mJ/cm^2 of light rays at a wavelength of 13.5 nm through a pattern mask, using a lithographic processing system having an EUV laser source (MET manufactured by Exitech Ltd., NA 0.3). After irradiation, the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film was post-exposure baked (PEB) at 165°C for 2 minutes. Using a puddle development method, the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive film after PEB was developed with propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA), rinsed with deionized water, and finally heated at 200°C for 5 minutes.

[Examples 10 to 12]

[0226] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the filtration method was changed to a method described in Table 1.

[Example 13]

[0227] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the solution of monobutyltin oxide (BuSnOOH) in 4-methyl-2-pentanol was changed to a solution (0.025 mol/L) of dibutyltin diacetate in n-propanol.

[Examples 14 to 16]

[0228] A pattern was obtained by the same method as in Example 13 except that the filtration method was changed to a method described in Table 1.

[Example 17]

[0229] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the developer was changed to butyl acetate and the rinsing step was removed.

[Example 18]

[0230] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the developer was changed to isoamyl acetate and the rinsing step was removed.

[Example 19]

[0231] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the developer was changed to 2-heptanone and the rinsing step was removed.

[Example 20]

[0232] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the developer was changed to butyl acetate and the rinsing liquid was changed to 4-methyl-2-pentanol.

Entegris, EX1004, p. 338

[Example 21]

[0233] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the developer was changed to butyl acetate and the rinsing liquid was changed to decane.

[Example 22]

[0234] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the developer was changed to isoamyl acetate and the rinsing liquid was changed to undecane.

[Example 23]

[0235] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the developer was changed to isoamyl acetate and the rinsing liquid was changed to 4-methyl-2-pentanol.

[Example 24]

[0236] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the developer was changed to isoamyl acetate and the rinsing liquid was changed to di-n-butyl ether.

[Example 25]

[0237] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the developer was changed to isoamyl acetate and the rinsing liquid was changed to decane.

[Example 26]

[0238] A pattern was obtained by the same method as in Example 5 except that the developer was changed to a 2.38%-by-mass aqueous tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution including 1.0% by mass of KOH as an additive.

[Comparative Example 1]

[0239] A pattern was obtained by the same method as in Example 1 except that the filtration method was changed to the method described in Table 1 which will be described later.

[Comparative Example 2]

[0240] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the filtration method was changed to the method described in Table 1 which will be described later.

[Comparative Example 3]

[0241] A pattern was obtained by the same method as in Example 9 except that the filtration method was changed to the method described in Table 1 which will be described later.

<Circulation Filtration Method>

[Filtration Device 1]

[0242] As shown in Fig. 1, a tank 1, a pump 2, and a column 100 with a first filter installed were connected to flow paths 5, 6, and 7. In the flow path 7, a flow meter 3 and a filling port 8 were installed, and in a container 4 filled with a treatment liquid, a device capable of filling an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition after treatment was assembled. The pump 2 was driven such that a solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition contained in the tank 1 was circulated in a closed system in the order of the tank 1, the pump 2, and the column 100.

[0243] Here, the number of circulations was defined as follows: [(Integrated amount of the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition passing through the first filter)/(Amount of the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition introduced into the tank)-1].

Entegris, EX1004, p. 339

[0244] In Examples 1 to 5, 9 to 13, and 17 to 26, and Comparative Examples 1 to 3, the filtration device 1 was used.

[Filtration Device 2]

[0245] As shown in Fig. 2, a tank 1, a pump 2, a column 100 with a first filter installed, and a column 200 with a second filter installed were connected to flow paths 5, 6, 7, and 9. In the flow path 7, a flow meter 3 and a filling port 8 were installed, and in a container 4 filled with a treatment liquid, a device capable of filling an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition after treatment was assembled. The pump 2 was driven such that a solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition contained in the tank 1 was circulated in a closed system in the order of the tank 1, the pump 2, the column 200, and the column 100.

[0246] Here, the number of circulations was defined as follows: [(Integrated amount of the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition passing through the first filter)/(Amount of the solution of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition introduced into the tank)-1].

[0247] In Examples 6 to 8, and 14 to 16, the filtration device 2 was used.

<Resolving Power>

[0248] The resolution situations of 1:1 line-and-space patterns having line widths of 20 nm, 18 nm, 16 nm, 15 nm, 14 nm, and 13 nm were observed using a scanning electron microscope (S-9380II manufactured by Hitachi Ltd.). A case where the pattern is resolved without problems is denoted as A, and the other cases are denoted as B or C on the basis of the following standard. Resolution of the pattern having a smaller size indicates better resolution performance.

A: Resolved
B: Partially not resolved (it is possible to measure the line width)
C: Not resolved (it is difficult to measure the line width)

<Residual Defects>

[0249] The pattern shapes of 1:1 line-and-space patterns with a line width of 20 nm obtained by the method were observed by a scanning electron microscope (S-9380II manufactured by Hitachi Ltd.), and the number of residual defects was determined. While shifting the observation points by 1 μm, 1,000 sheets of photography were taken and the number of residual defects found on the pattern was counted. A smaller number of residual defects indicates better performance.

<Method for Measuring Particles in Liquid>

[0250] For the obtained actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, the number (particles/mL) of particles having particle diameters of 0.15 μm or less in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition immediately after the preparation thereof was measured. For the measurement of the number of particles, the number was counted using a particle counter KS-41 manufactured by Rion Co., Ltd.

[0251] The filtration method and the evaluation results of Examples and Comparative Examples are shown in Table 1 below.

Entegris, EX1004, p. 340

[Table 1]

	Filtration method			Evaluation results							
	Number of circulations (times)	Materials of first filter (pore diameter)	Materials of second filter (pore diameter)	Number (particles/mL) of particles in liquid	20 nm Resolution	18 nm Resolution	16 nm Resolution	15 nm Resolution	14 nm Resolution	13 nm Resolution	Number (defects) of residual defects
Example 1	2	Polyethylene (50 nm)	None	10	A	A	A	B	B	C	50
Example 2	4	Polyethylene (30 nm)	None	8	A	A	A	B	B	C	23
Example 3	9	Polyethylene (10 nm)	None	6	A	A	A	A	B	B	12
Example 4	29	Polyethylene (5 nm)	None	2	A	A	A	A	A	A	6
Example 5	2	Polyethylene (2 nm)	None	1	A	A	A	A	A	A	3
Example 6	4	Polyethylene (10 nm)	Nylon 6,6 (20 nm)	4	A	A	A	A	A	A	9
Example 7	9	Polyethylene (5 nm)	Nylon 6,6 (20 nm)	1	A	A	A	A	A	A	3
Example 8	29	Polyethylene (2 nm)	Nylon 6,6 (20 nm)	0	A	A	A	A	A	A	0
Example 9	2	Polyethylene (50 nm)	None	9	A	A	A	B	B	C	48
Example 10	4	Polyethylene (30 nm)	None	7	A	A	A	B	B	C	32
Example 11	9	Polyethylene (10 nm)	None	6	A	A	A	A	B	B	25
Example 12	29	Polyethylene (5 nm)	None	2	A	A	A	A	A	A	10
Example 13	2	Polyethylene (2 nm)	None	0	A	A	A	A	A	A	4

Entegris, EX1004, p. 341

(continued)

	Filtration method			Evaluation results							
	Number of circulations (times)	Materials of first filter (pore diameter)	Materials of second filter (pore diameter)	Number (particles/mL) of particles in liquid	20 nm Resolution	18 nm Resolution	16 nm Resolution	15 nm Resolution	14 nm Resolution	13 nm Resolution	Number (defects) of residual defects
Example 14	4	Polyethylene (10 nm)	Nylon 6,6 (20 nm)	3	A	A	A	A	A	A	9
Example 15	9	Polyethylene (5 nm)	Nylon 6,6 (20 nm)	1	A	A	A	A	A	A	2
Example 16	29	Polyethylene (2 nm)	Nylon 6,6 (20 nm)	0	A	A	A	A	A	A	1
Example 17	2	Polyethylene (50 nm)	None	9	A	A	A	A	B	C	42
Example 18	2	Polyethylene (50 nm)	None	9	A	A	A	A	B	B	39
Example 19	2	Polyethylene (50 nm)	None	9	A	A	A	B	B	C	45
Example 20	2	Polyethylene (50 nm)	None	9	A	A	A	A	B	C	44
Example 21	2	Polyethylene (50 nm)	None	9	A	A	A	A	B	B	42
Example 22	2	Polyethylene (50 nm)	None	9	A	A	A	A	A	B	40
Example 23	2	Polyethylene (50 nm)	None	9	A	A	A	A	B	B	48
Example 24	2	Polyethylene (50 nm)	None	9	A	A	A	A	B	B	45
Example 25	2	Polyethylene (50 nm)	None	9	A	A	A	A	A	B	40
Example 26	2	Polyethylene (2 nm)	None	1	A	A	A	A	B	B	10

Entegris, EX1004, p. 342

(continued)

	Filtration method			Evaluation results						
	Number of circulations (times)	Materials of first filter (pore diameter)	Materials of second filter (pore diameter)	Number (particles/mL) of particles in liquid	20 nm Resolution	18 nm Resolution	16 nm Resolution	15 nm Resolution	14 nm Resolution	13 nm Resolution	Number (defects) of residual defects
Comparative Example 1	0	Polyethylene (50 nm)	None	50	A	A	B	C	C	C	432
Comparative Example 2	0	Nylon 6,6 (40 nm)	None	100	A	C	C	C	C	C	750
Comparative Example 3	1	Nylon 6,6 (40 nm)	None	55	A	B	C	C	C	C	450

Entegris, EX1004, p. 343

[0252] The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive compositions of Examples 1 to 26 were obtained after performing circulation filtration using a filter of a polyethylene-based resin. The number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of these actinic ray-sensitive or radiation-sensitive compositions was 10 or less, the resolution was good and there were few residual defects. In Comparative Example 1, filtration was performed using a filter of a polyethylene-based resin, circulation filtration was not performed, and the number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of the composition was 50. In addition, in Comparative Example 2, the filter of a polyethylene-based resin was not used, and the number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of the composition was 100. In Comparative Examples 1 and 2, the resolution was deteriorated, and there were more residual defects than in Examples.

[0253] In Examples 9 to 25 (organic solvent development), the same effects were obtained even with a liquid obtained by mixing two or more of the liquids described in the specification as the developer or the rinsing liquid.

[0254] The same effects were obtained even with the addition of at least one selected from the basic compound, the ultraviolet absorber, the surfactant, and the other additives described in the specification to the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive compositions used in Examples.

Explanation of References

[0255]

1: tank
2: pump
3: flow meter
4: container filled with treatment liquid
5, 6, 7: flow paths
8: filling port
100: column with first filter installed
200: column with second filter installed

Claims

1. An actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition comprising:

   a cation including a metal atom; and
   a ligand,
   wherein the number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition is 10 or less.

2. The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition according to claim 1,
   wherein the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition contains a suboxide cation of a metal atom, a counter anion, a peroxide-based ligand, and water.

3. The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition according to claim 1,
   wherein the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition contains the cation including a metal atom, an organic ligand, and an organic solvent.

4. The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition according to any one of claims 1 to 3,
   wherein the metal atom is at least one selected from hafnium, zirconium, and tin.

5. The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition according to any one of claims 1 to 4,
   wherein the metal atom is at least one selected from hafnium and zirconium.

6. The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition according to any one of claims 1 to 4,
   wherein the metal atom is tin.

7. A method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition, comprising subjecting a solution of an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition containing a cation including a metal atom and a ligand to circulation filtration using a filter of a polyethylene-based resin,

Entegris, EX1004, p. 344

wherein the number of particles in liquid having particle diameters of 0.15 μm or less included in 1 mL of the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition after the circulation filtration is 10 or less.

8. The method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition according to claim 7, wherein the circulation filtration is performed using a filter of a polyamide-based resin in combination with the filter of a polyethylene-based resin.

9. The method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition according to claim 7 or 8, wherein a pore diameter of the filter of a polyethylene-based resin is 10 nm or less.

10. A pattern forming method comprising the method for purifying an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive composition according to anyone of claims 7 to 9.

11. A method for manufacturing an electronic device, comprising the pattern forming method according to claim 10.

Entegris, EX1004, p. 345

FIG. 1

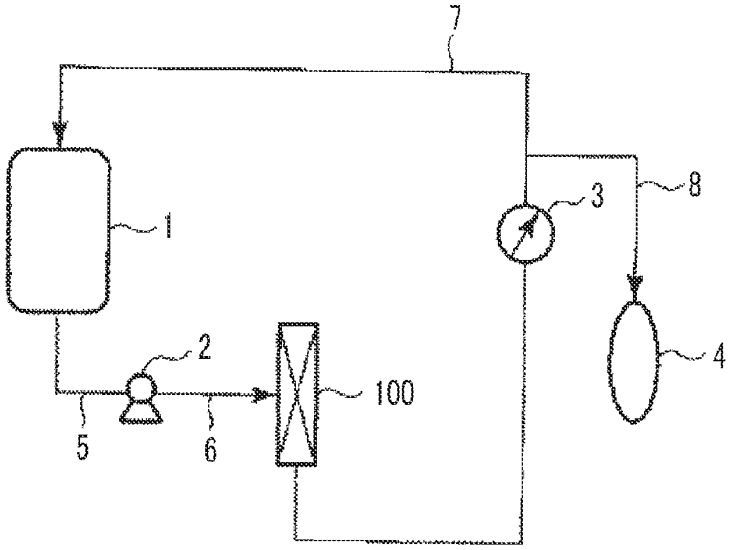
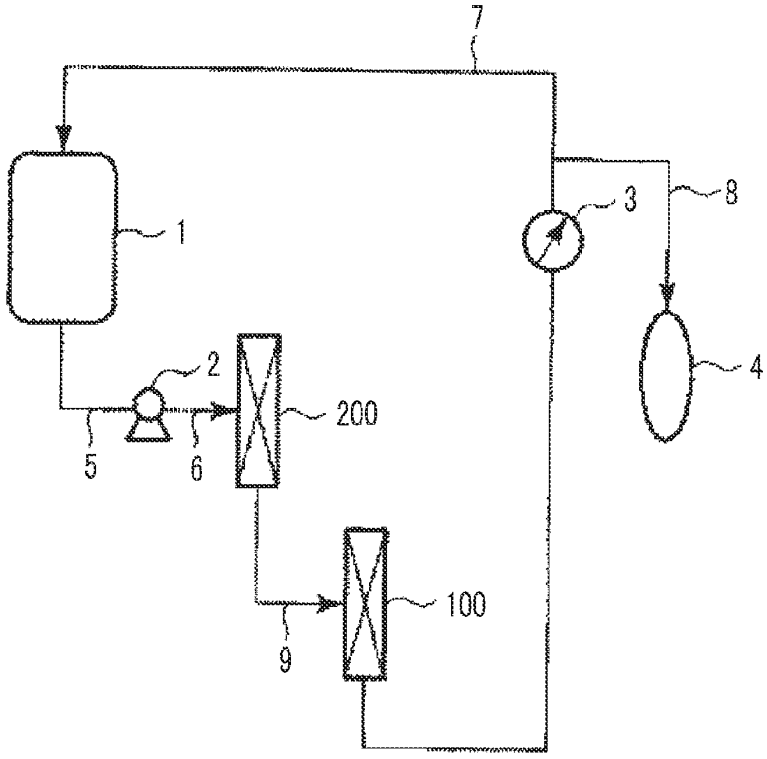


FIG. 2



Entegris, EX1004, p. 346

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/009652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *G03F7/20*(2006.01)i, *G03F7/26*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/004, G03F7/20, G03F7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-508560 A (State of Oregon acting by and through the State Board of Higher Education On behalf of Oregon State University), 18 March 2010 (18.03.2010), examples 1 to 7 & US 2011/0045406 A1 & WO 2008/082449 A1 examples 1 to 7 & EP 2078046 A1 & KR 10-2008-0090383 A & TW 200919718 A & KR 10-2011-0137400 A	1-5,7-11 6
X A	WO 2015/026482 A2 (INPRIA CORP.), 26 February 2015 (26.02.2015), examples 1 to 6 & JP 2016-530565 A & US 2015/0056542 A1 & CN 105579906 A & KR 10-2016-0082969 A & TW 201527872 A	1-4,6-11 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
26 April 2017 (26.04.17)	16 May 2017 (16.05.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

Entegris, EX1004, p. 347

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/009652

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-300737 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; examples & US 2005/0227172 A1 claims; examples	1-11
A	JP 2013-092643 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), claims; examples & US 2013/0108957 A1 claims; examples & KR 10-2013-0045814 A & TW 201333642 A	1-11
A	JP 2014-219506 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 November 2014 (20.11.2014), claims; examples & US 2014/0335453 A1 claims; examples & EP 2801863 A1 & KR 10-2014-0132274 A & TW 201504772 A	1-11
A	JP 2012-185484 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), entire text & US 2012/0208127 A1 & KR 10-2012-0093777 A & TW 201241556 A	1-11
A	JP 2015-513540 A (International Business Machines Corp.), 14 May 2015 (14.05.2015), entire text & US 8703386 B2 & US 2013/0224652 A1 & GB 2512794 A & WO 2013/128313 A1 & DE 112013000700 B & CN 104145217 A & KR 10-2014-0121826 A	1-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2015)

Entegris, EX1004, p. 348

REFERENCES CITED IN THE DESCRIPTION

This list of references cited by the applicant is for the reader's convenience only. It does not form part of the European patent document. Even though great care has been taken in compiling the references, errors or omissions cannot be excluded and the EPO disclaims all liability in this regard.

Patent documents cited in the description

- JP 2011253185 A **[0005] [0006]**
- US 20150056542 A **[0005] [0006]**
- JP 2013011833 A **[0068]**
- WO 2009123109 A **[0075]**
- US 20110039195 A **[0075]**
- JP 2013068814 A **[0076]**
- US 20080248425 A **[0079] [0081]**
- JP 2002090991 A **[0080]**
- JP 11021393 A **[0192]**
- JP H11021393 A **[0192]**
- JP 10045961 A **[0192]**
- JP H1045961 A **[0192]**
- JP 3270227 A **[0194]**
- JP H03270227 A **[0194]**
- JP 2013164509 A **[0194]**

Non-patent literature cited in the description

- *ACS Nano*, vol. 4 (8), 4815-4823 **[0194]**

Entegris, EX1004, p. 349

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	47822692
Application Number:	15950286
International Application Number:	
Confirmation Number:	3960
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Customer Number:	62274
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	5063.14US01
Receipt Date:	11-APR-2023
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	13:10:16
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Transmittal Letter	SuppIDSTransmittal.pdf	22214 cc175c5ef5eb99d9591877e13a8f1e030505cce4	no	2

Warnings:

Information:					
2	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	IDS_Form_SB_08a-signed.pdf	1035732 f55f069c762f8a819a9146e66980e80e23340cc0	no	5
Warnings:					
Information:					
3	Miscellaneous Incoming Letter	efilingAck43929746_10-1-21.pdf	105285 3c8dcc95e58374d9e2e8d26ea9f3a64a18c6d078	no	4
Warnings:					
The PDF file has been signed with a digital signature and the legal effect of the document will be based on the contents of the file not the digital signature.					
Information:					
4	Foreign Reference	JP2018-502173A_EAO.pdf	4204687 c1abde03a388c5beca5adaa7d3d15ee02dd04058	no	56
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	JP2019-500490A_EAO.pdf	3979310 0f28db124d169f203debbcaf8aaa776f6436e8e5	no	48
Warnings:					
Information:					
6	Foreign Reference	KR10-2018-0054917A_EAO.pdf	2243959 7479b1b5a4619e49e43dc7b7426373c062f3ee44	no	36
Warnings:					
Information:					
7	Foreign Reference	WO2017-164018A1_EAO.pdf	6560495 13b3319ec2e5adc99c358266ff5bf64bce13d568	no	69
Warnings:					
Information:					
8	Foreign Reference	WO2018-142888A1_EAO.pdf	6879326 c23f0cbae31c13617067f84a588736e0ac435b0b	no	75
Warnings:					

Information:					
9	Other reference-Patent/Application/ Search Documents	TW_OfficeAction_6-22-21_trans.pdf	1458431 1811b177bb51dd143cba07c9866547682fa9d27f	no	14
Warnings:					
Information:					
10	Other reference-Patent/Application/ Search Documents	CA_OfficeAction_7-16-21.pdf	304634 db182215a0850c88ec1b292d12745cfbe21a969f	no	4
Warnings:					
Information:					
11	Foreign Reference	EP3435158A1.pdf	4851267 97b8e7f03dbf50560a15adecde1f71b8628e1f0a	no	32
Warnings:					
Information:					
			Total Files Size (in bytes):	31645340	

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:	Attorney Docket No.: 5063.14US01
Edson et al.	Confirmation No.: 3960
Application No.: 15/950,286	Examiner: Tanisha Diggs
Filed: April 11, 2018	Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

RESUBMISSION OF SUPPLEMENTAL INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT AND PHONE INTERVIEW SUMMARY

Mail Stop Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Commissioner:

In response to a telephone consultation with Examiner Diggs on April 11, 2023, Applicant herewith resubmits the Supplemental Information Disclosure Statement that was originally filed on October 1, 2021 pursuant to 37 C.F.R. § 1.56. As requested, Applicant submits a **copy** of the Information Disclosure Statement filed on October 1, 2021, resubmits the foreign references submitted on October 1, 2021, and submits the electronic filing receipt, dated October 1, 2021, which lists the same. The fee set forth in 37 CFR 1.17(p) was submitted with the original filing of the Information Disclosure Statement. The $260 fee is properly documented in PAIR under Fee Code 1806 under a Mailroom Date of October 1, 2021. No additional fees are believed to be required. Applicant respectfully requests consideration of references listed on the resubmitted IDS and acknowledgement thereof.

Respectfully submitted,

/Diane Bennett/

Diane E. Bennett, Ph.D.
Registration No. 63,240

Customer No. 62274
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
11322 86th Avenue North
Maple Grove, Minnesota 55369
Telephone: (612) 315-4322

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No. 60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

April 11, 2023 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

NOTICE OF ALLOWANCE AND FEE(S) DUE

62274 7590 04/03/2023

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

EXAMINER
DIGGS, TANISHA

ART UNIT	PAPER NUMBER
1761	

DATE MAILED: 04/03/2023

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/950,286	04/11/2018	Joseph B. Edson	5063.14US01	3960

TITLE OF INVENTION: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

APPLN. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	$1200	$0.00	$0.00	$1200	07/03/2023

THE APPLICATION IDENTIFIED ABOVE HAS BEEN EXAMINED AND IS ALLOWED FOR ISSUANCE AS A PATENT. PROSECUTION ON THE MERITS IS CLOSED. THIS NOTICE OF ALLOWANCE IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS. THIS APPLICATION IS SUBJECT TO WITHDRAWAL FROM ISSUE AT THE INITIATIVE OF THE OFFICE OR UPON PETITION BY THE APPLICANT. SEE 37 CFR 1.313 AND MPEP 1308.

THE ISSUE FEE AND PUBLICATION FEE (IF REQUIRED) MUST BE PAID WITHIN THREE MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS NOTICE OR THIS APPLICATION SHALL BE REGARDED AS ABANDONED. THIS STATUTORY PERIOD CANNOT BE EXTENDED. SEE 35 U.S.C. 151. THE ISSUE FEE DUE INDICATED ABOVE DOES NOT REFLECT A CREDIT FOR ANY PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE IN THIS APPLICATION. IF AN ISSUE FEE HAS PREVIOUSLY BEEN PAID IN THIS APPLICATION (AS SHOWN ABOVE), THE RETURN OF PART B OF THIS FORM WILL BE CONSIDERED A REQUEST TO REAPPLY THE PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE TOWARD THE ISSUE FEE NOW DUE.

HOW TO REPLY TO THIS NOTICE:

I. Review the ENTITY STATUS shown above. If the ENTITY STATUS is shown as SMALL or MICRO, verify whether entitlement to that entity status still applies.

If the ENTITY STATUS is the same as shown above, pay the TOTAL FEE(S) DUE shown above.

If the ENTITY STATUS is changed from that shown above, on PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, complete section number 5 titled "Change in Entity Status (from status indicated above)".

For purposes of this notice, small entity fees are 40% the amount of undiscounted fees, and micro entity fees are 20% the amount of undiscounted fees.

II. PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, or its equivalent, must be completed and returned to the United States Patent and Trademark Office (USPTO) with your ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). If you are charging the fee(s) to your deposit account, section "4b" of Part B - Fee(s) Transmittal should be completed. If an equivalent of Part B is filed, a request to reapply a previously paid issue fee must be clearly made, and delays in processing may occur due to the difficulty in recognizing the paper as an equivalent of Part B.

III. All communications regarding this application must give the application number. Please direct all communications prior to issuance to Mail Stop ISSUE FEE unless advised to the contrary.

IMPORTANT REMINDER: Maintenance fees are due in utility patents issuing on applications filed on or after Dec. 12, 1980. It is patentee's responsibility to ensure timely payment of maintenance fees when due. More information is available at www.uspto.gov/PatentMaintenanceFees.

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), by mail or fax, or via EFS-Web.

By mail, send to: Mail Stop ISSUE FEE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

By fax, send to: (571)-273-2885

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications. **Because electronic patent issuance may occur shortly after issue fee payment, any desired continuing application should preferably be filed prior to payment of this issue fee in order not to jeopardize copendency.**

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

62274 7590 04/03/2023
CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

Certificate of Mailing or Transmission

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being transmitted to the USPTO via EFS-Web or by facsimile to (571) 273-2885, on the date below.

(Typed or printed name)
(Signature)
(Date)

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/950,286	04/11/2018	Joseph B. Edson	5063.14US01	3960

TITLE OF INVENTION: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

APPLN. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	$1200	$0.00	$0.00	$1200	07/03/2023

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS
DIGGS, TANISHA	1761	252-182300

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).

❑ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/AIA/122 or PTO/SB/122) attached.

❑ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/AIA/47 or PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached. **Use of a Customer Number is required.**

2. For printing on the patent front page, list
(1) The names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,
(2) The name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.

1_____
2_____
3_____

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document must have been previously recorded, or filed for recordation, as set forth in 37 CFR 3.11 and 37 CFR 3.81(a). Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE (B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY)

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent) : ❑ Individual ❑ Corporation or other private group entity ❑ Government

4a. Fees submitted: ❑Issue Fee ❑Publication Fee (if required)

4b. Method of Payment: *(Please first reapply any previously paid fee shown above)*

❑ Electronic Payment via Patent Center or EFS-Web ❑ Enclosed check ❑ Non-electronic payment by credit card (Attach form PTO-2038)

❑ The Director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credit any overpayment to Deposit Account No. _____

5. **Change in Entity Status** (from status indicated above)

❑ Applicant certifying micro entity status. See 37 CFR 1.29
NOTE: Absent a valid certification of Micro Entity Status (see forms PTO/SB/15A and 15B), issue fee payment in the micro entity amount will not be accepted at the risk of application abandonment.

❑ Applicant asserting small entity status. See 37 CFR 1.27
NOTE: If the application was previously under micro entity status, checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to micro entity status.

❑ Applicant changing to regular undiscounted fee status.
NOTE: Checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to small or micro entity status, as applicable.

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.31 and 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications.

Authorized Signature _____ Date _____

Typed or printed name _____ Registration No. _____

Entegris, EX1004, p. 356

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/950,286	04/11/2018	Joseph B. Edson	5063.14US01	3960

62274 7590 04/03/2023

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

EXAMINER	
DIGGS, TANISHA	
ART UNIT	PAPER NUMBER
1761	

DATE MAILED: 04/03/2023

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b)
(Applications filed on or after May 29, 2000)

The Office has discontinued providing a Patent Term Adjustment (PTA) calculation with the Notice of Allowance.

Section 1(h)(2) of the AIA Technical Corrections Act amended 35 U.S.C. 154(b)(3)(B)(i) to eliminate the requirement that the Office provide a patent term adjustment determination with the notice of allowance. See Revisions to Patent Term Adjustment, 78 Fed. Reg. 19416, 19417 (Apr. 1, 2013). Therefore, the Office is no longer providing an initial patent term adjustment determination with the notice of allowance. The Office will continue to provide a patent term adjustment determination with the Issue Notification Letter that is mailed to applicant approximately three weeks prior to the issue date of the patent, and will include the patent term adjustment on the patent. Any request for reconsideration of the patent term adjustment determination (or reinstatement of patent term adjustment) should follow the process outlined in 37 CFR 1.705.

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Customer Service Center of the Office of Patent Publication at 1-(888)-786-0101 or (571)-272-4200.

Entegris, EX1004, p. 357

OMB Clearance and PRA Burden Statement for PTOL-85 Part B

The Paperwork Reduction Act (PRA) of 1995 requires Federal agencies to obtain Office of Management and Budget approval before requesting most types of information from the public. When OMB approves an agency request to collect information from the public, OMB (i) provides a valid OMB Control Number and expiration date for the agency to display on the instrument that will be used to collect the information and (ii) requires the agency to inform the public about the OMB Control Number's legal significance in accordance with 5 CFR 1320.5(b).

The information collected by PTOL-85 Part B is required by 37 CFR 1.311. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 30 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether disclosure of these records is required by the Freedom of Information Act.
2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.
3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.
4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).
5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).
7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspection or an issued patent.
9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Notice of Allowability	**Application No.** 15/950,286	**Applicant(s)** Edson et al.	
	Examiner TANISHA DIGGS	**Art Unit** 1761	**AIA (FITF) Status** Yes

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☑ This communication is responsive to amendment filed 2/24/23.
   ☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.

2. ☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

3. ☑ The allowed claim(s) is/are 1-9 and 11 . As a result of the allowed claim(s), you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information , please see **http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp** or send an inquiry to **PPHfeedback@uspto.gov.**

4. ☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

   Certified copies:

   a) ☐ All b) ☐ Some* c) ☐ None of the:

   1. ☐ Certified copies of the priority documents have been received.
   2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____ .
   3. ☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

   * Certified copies not received: _____ .

Applicant has THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE" of this communication to file a reply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.

5. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
   ☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____ .

   Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).

6. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

Attachment(s)

1. ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2. ☑ Information Disclosure Statements (PTO/SB/08), Paper No./Mail Date 2/24/23.
3. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material _____.
4. ☑ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date. 20230323.
5. ☑ Examiner's Amendment/Comment
6. ☑ Examiner's Statement of Reasons for Allowance
7. ☐ Other _____.

/TANISHA DIGGS/
Primary Examiner, Art Unit 1761

EXAMINER'S AMENDMENT

1. An examiner's amendment to the record appears below. Should the changes and/or additions be unacceptable to applicant, an amendment may be filed as provided by 37 CFR 1.312. To ensure consideration of such an amendment, it MUST be submitted no later than the payment of the issue fee.

2. Authorization for this examiner's amendment was given in an interview with Diana Bennett on March 23, 2023.

3. The application has been amended as follows:

3.1. Claim 11 has been rejoined.

Claims 1-9 directed to an allowable product. Pursuant to the procedures set forth in MPEP § 821.04(B), claim 11, directed to the process of making or using an allowable product, previously withdrawn from consideration as a result of a restriction requirement, is hereby rejoined and fully examined for patentability under 37 CFR 1.104.

Because all claims previously withdrawn from consideration under 37 CFR 1.142 have been rejoined, **the restriction requirement as set forth in the Office action mailed on September 20, 2019 is hereby withdrawn**. In view of the withdrawal of the restriction requirement as to the rejoined inventions, applicant(s) are advised that if any claim presented in a continuation or divisional application is anticipated by, or includes all the limitations of, a claim that is allowable in the present application, such claim may be subject to provisional statutory and/or nonstatutory double patenting rejections over the claims of the instant application. Once the restriction requirement is withdrawn, the

provisions of 35 U.S.C. 121 are no longer applicable. See *In re Ziegler*, 443 F.2d 1211, 1215, 170 USPQ 129, 131-32 (CCPA 1971). See also MPEP § 804.01.

Reasons for Allowance

4. The following is an examiner's statement of reasons for allowance:

The obviousness rejection over Deelman et al in view of Meyers et al is withdrawn in view of Applicants arguments. The declaration under 37 CFR 1.132 filed February 24, 2023 is sufficient to overcome the rejection of claims 1-9 based upon the obviousness rejection over Deelaman et al in view of Meyers. As Applicants argues and have shown in the declaration, the method of Deelman et al would not produce the claimed invention.

The terminal disclaimer filed on February 24, 2023 disclaiming the terminal portion of any patent granted on this application which would extend beyond the expiration date of any patented granted on Application No. 17/198,669 has been reviewed and is accepted. The terminal disclaimer has been recorded.

The terminal disclaimer filed on March 23, 2023 disclaiming the terminal portion of any patent granted on this application which would extend beyond the expiration date of any patent granted on Application No. 15/950,292 (US Patent 10,787,466) has been reviewed and is accepted. The terminal disclaimer has been recorded.

Any comments considered necessary by applicant must be submitted no later than the payment of the issue fee and, to avoid processing delays, should preferably accompany the issue fee. Such submissions should be clearly labeled "Comments on Statement of Reasons for Allowance."

Conclusion

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to TANISHA DIGGS whose telephone number is (571)270-7730. The examiner can normally be reached Monday, Tuesday and Friday, 9:00AM-5:30PM.

Examiner interviews are available via telephone, in-person, and video conferencing using a USPTO supplied web-based collaboration tool. To schedule an interview, applicant is encouraged to use the USPTO Automated Interview Request (AIR) at http://www.uspto.gov/interviewpractice.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Angela Brown-Pettigrew can be reached on (571) 272-2817. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of published or unpublished applications may be obtained from Patent Center. Unpublished application information in Patent Center is available to registered users. To file and manage patent submissions in Patent Center, visit: https://patentcenter.uspto.gov. Visit https://www.uspto.gov/patents/apply/patent-center for more information about Patent Center and https://www.uspto.gov/patents/docx for information about filing in DOCX format. For additional questions, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/TANISHA DIGGS/
Primary Examiner, Art Unit 1761
March 24, 2023

Examiner-Initiated Interview Summary	**Application No.** 15/950,286	**Applicant(s)** Edson et al.		
	Examiner TANISHA DIGGS	**Art Unit** 1761	**AIA (First Inventor to File) Status** Yes	**Page** 1 of 1

All Participants (applicant, applicants representative, PTO personnel)	**Title**	**Type**
TANISHA DIGGS	Primary Examiner	Telephonic
DIANE BENNETT	Attorney of Record	

Date of Interview: 23 March 2023

Issues Discussed:

Other

The Examiner called to request a Terminal Disclaimer to put the case in condition for allowance.

/TANISHA DIGGS/ Primary Examiner, Art Unit 1761	

Applicant is reminded that a complete written statement as to the substance of the interview must be made of record in the application file. It is the applicants responsibility to provide the written statement, unless the interview was initiated by the Examiner and the Examiner has indicated that a written summary will be provided. See MPEP 713.04
Please further see:
MPEP 713.04
Title 37 Code of Federal Regulations (CFR) § 1.133 Interviews, paragraph (b)
37 CFR § 1.2 Business to be transacted in writing

Applicant recordation instructions: It is not necessary for applicant to provide a separate record of the substance of interview.

Examiner recordation instructions: Examiners must summarize the substance of any interview of record. A complete and proper recordation of the substance of an interview should include the items listed in MPEP 713.04 for complete and proper recordation including the identification of the general thrust of each argument or issue discussed, a general indication of any other pertinent matters discussed regarding patentability and the general results or outcome of the interview, to include an indication as to whether or not agreement was reached on the issues raised.

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	**Art Unit**
	TANISHA DIGGS	1761

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

CLAIMS

☑ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	09/17/2019	02/28/2020	09/14/2020	06/05/2021	12/31/2021	10/21/2022	03/23/2023		
1	1	÷	✓	✓	✓	✓	✓	=		
2	2	÷	✓	✓	✓	✓	✓	=		
3	3	÷	✓	✓	✓	✓	✓	=		
4	4	÷	✓	✓	✓	✓	✓	=		
5	5	÷	✓	✓	✓	✓	✓	=		
6	6	÷	✓	✓	✓	✓	✓	=		
7	7	÷	✓	✓	✓	✓	✓	=		
8	8	÷	✓	✓	✓	✓	✓	=		
9	9	÷	✓	✓	✓	✓	✓	=		
	10	÷	✓	✓	✓	-	-	-		
10	11	÷	N	N	N	N	N	=		
	12	÷	N	N	-	-	-	-		
	13	÷	N	N	-	-	-	-		
	14	÷	N	N	-	-	-	-		
	15	÷	N	N	-	-	-	-		
	16	÷	N	N	-	-	-	-		

Issue Classification	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	**Art Unit**
	TANISHA DIGGS	1761

CPC							
Symbol						**Type**	**Version**
C07F	/	7	/	2284		F	2013-01-01
C07F	/	7	/	2224		I	2013-01-01

CPC Combination Sets								
Symbol					**Type**	**Set**	**Ranking**	**Version**
	/		/					

NONE		**Total Claims Allowed:**	
(Assistant Examiner)	(Date)	10	
/TANISHA DIGGS/ Primary Examiner, Art Unit 1761	23 March 2023	O.G. Print Claim(s)	O.G. Print Figure
(Primary Examiner)	(Date)	1	NONE

U.S. Patent and Trademark Office — Part of Paper No.: 20230323

Entegris, EX1004, p. 365

Issue Classification	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	**Art Unit**
	TANISHA DIGGS	1761

INTERNATIONAL CLASSIFICATION				
CLAIMED				
C07F	/	7	/	22

NON-CLAIMED				
	/		/	

US ORIGINAL CLASSIFICATION	
CLASS	**SUBCLASS**

CROSS REFERENCES(S)						
CLASS	**SUBCLASS (ONE SUBCLASS PER BLOCK)**					

NONE		Total Claims Allowed:	
(Assistant Examiner)	(Date)	10	
/TANISHA DIGGS/ Primary Examiner, Art Unit 1761	23 March 2023	O.G. Print Claim(s)	O.G. Print Figure
(Primary Examiner)	(Date)	1	NONE

U.S. Patent and Trademark Office — Part of Paper No.: 20230323

Entegris, EX1004, p. 366

Issue Classification	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	Art Unit
	TANISHA DIGGS	1761

☑ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIMS

Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original
1	1		10												
2	2	10	11												
3	3		12												
4	4		13												
5	5		14												
6	6		15												
7	7		16												
8	8														
9	9														

NONE		Total Claims Allowed:	
(Assistant Examiner)	(Date)	10	
/TANISHA DIGGS/ Primary Examiner, Art Unit 1761	23 March 2023	O.G. Print Claim(s)	O.G. Print Figure
(Primary Examiner)	(Date)	1	NONE

U.S. Patent and Trademark Office — Part of Paper No.: 20230323

Entegris, EX1004, p. 367

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	Art Unit
	TANISHA DIGGS	1761

CPC - Searched*		
Symbol	Date	Examiner

CPC Combination Sets - Searched*		
Symbol	Date	Examiner

US Classification - Searched*			
Class	Subclass	Date	Examiner

* See search history printout included with this form or the SEARCH NOTES box below to determine the scope of the search.

Search Notes		
Search Notes	Date	Examiner
East Search in the following CPC subgroups: C07F7/2224,2232,2284	02/28/2020	TD
Inventor Name Search	02/28/2020	TD
STIC Search	02/28/2020	TD
Updated East Search	09/14/2020	TD
Updated East Search	06/05/2021	TD
Updated East Search	12/31/2020	TD
Updated Search	10/21/2022	TD
Updated Search	03/23/2023	TD

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	Art Unit
	TANISHA DIGGS	1761

Interference Search			
US Class/CPC Symbol	**US Subclass/CPC Group**	**Date**	**Examiner**
	In all EAST interference databases, text search for the claimed subject matter in following CPC subgroups: C07F7/2224,2232,2284	03/23/2023	TD

Entegris, EX1004, p. 369

PE2E SEARCH - Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	British Equivalents	Time Stamp
L1	30	"950286".ap.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 10:53 AM
L2	3	"20160116839".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 01:43 PM
L3	2	WO-2019023797-$.did.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 01:48 PM
L4	2	"20060263621".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 02:18 PM
L5	2	"20200004144".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 02:30 PM
L6	15	"3109309"	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 02:33 PM
L7	7	monoalkyl with tin with (trialkoxide or triethoxide or trimethoxide or triamide)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 10:10 PM
L8	2	"20190315781".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 10:23 PM
L9	4	L7 AND ((C07F7/2284 OR C07F7/2224 OR C07F7/2232).CPC.)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 10:24 PM
L10	13	monoalkyl with tin with (trialkoxide or triethoxide or trimethoxide or triamide)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/09/14 01:06 PM
L11	789	alkyl with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 09:36 AM
L12	2	"20180364568".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO;	OR	ON	ON	2021/06/04 09:57 AM

			JPO; DERWENT; IBM_TDB)				
L13	36	monoalkyl with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 10:49 AM
L14	135	impurit$3 and L11	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 10:50 AM
L15	10	impurit$3 and L13	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 10:50 AM
L16	19	"963861".ap.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:03 AM
L17	17	"936861".ap.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:03 AM
L18	0	"20166116839".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:12 AM
L19	8	"2016116839".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:12 AM
L20	3	"20160116839".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:12 AM
L21	3	"20170102612".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:14 AM
L22	16	"2822409".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:15 AM
L23	77	("2822409".pn. or "8198352".pn. or "863330".pn. or "9310684".pn. or "9745450".pn. or "2675399".pn. or "3398169".pn. or "20110166268".pn. or "20160116839".pn. or "20170102612".pn. or "20190315782".pn.)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:17 AM

L24	5	tin and impurit$3 and L23	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:17 AM
L25	11	tin and (impurit$3 or yield) and L23	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:17 AM
L26	13	"950286".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 12:20 PM
L27	30	"950286".ap.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 12:20 PM
L28	4	"20170002180".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 12:25 PM
L29	101	(monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 02:59 PM
L30	23	impurit$3 and L29	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:01 PM
L31	4	"20170002180".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:02 PM
L33	35	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl) with tin) with (purity or impurit$3)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:02 PM
L35	37	((monoalkyl or monomethyl or	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO;	OR	ON	ON	2021/06/04 03:04 PM

Entegris, EX1004, p. 372

		monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin) with (purity or impurit$3)	JPO; DERWENT; IBM_TDB)				
L37	112	(((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin) or (monoalkyltin or monomethyltin or monoethyltin or monobutyltin or monopropyltin or monopentyltin or monoheptyltin or monohexyltin or monooctyltin or monononyltin or monodecyltin or monoundecyltin or monododecyltin or mono-alkyltin or mono-methyltin or mono-ethyltin or mono-butyltin or mono-propyltin or	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:07 PM

Entegris, EX1004, p. 373

		mono-pentyltin or mono-heptyltin or mono-hexyltin or mono-octyltin or mono-nonyltin or mono-decyltin or mono-dodecyltin or mono-undecyltin)) with (purity or impurit$3)					
L38	7	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)) with (purity or impurit$3)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:08 PM
L39	10	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:39 PM

		$4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)) same (purity or impurit$3)					
L40	11	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide or amide)) same (purity or impurit$3)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:39 PM
L41	2	"20130281725".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:10 PM
L42	104	((glass with (coating or film)) or ((film or coating) with (liquid with crystal with display))) and (tin with (trialkoxide or triethoxide or trimethoxide or triamide))	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/05 09:38 PM
L43	1541605	solvent same (alcohol or ethanol or methanol or butanol or propanol or pentanol)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/05 09:39 PM
L44	82	L42 and L43	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/05 09:39 PM
L45	5	"6517901".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/05 09:42 PM
L46	42	"2123659"	(US-PGPUB; USPAT;	OR	ON	ON	2021/06/05

			USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)				09:53 PM
L47	13	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide or amide)) same (purity or impurit$3)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2022/10/21 09:35 PM
L48	20	L7 AND ((C07F7/2284 OR C07F7/2224 OR C07F7/2232).CPC.)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2022/10/21 09:42 PM
L49	2	("20110166268").pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2022/10/21 09:58 PM
L50	15	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2023/02/17 02:11 PM

		mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide or amide)) same (purity or impurit$3)					
L51	22	(monoalkyl WITH tin WITH (trialkoxide OR triethoxide OR trimethoxide OR triamide)) AND ((C07F7/2284 OR C07F7/2224 OR C07F7/2232).CPC.)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2023/02/17 02:11 PM
L53	31	"950292".ap.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2023/03/23 01:18 PM
L54	30	(monoalkyl ADJ tin) AND ((C07F7/2284 OR C07F7/2224 OR C07F7/2232).CPC.)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2023/03/24 09:24 AM
L55	30	L54 AND (dialkyltin OR (dialkyl ADJ tin))	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2023/03/24 09:29 AM

PE2E SEARCH - Search History (Interference)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	British Equivalents	Time Stamp
N1	17	(monoalkyl ADJ tin) AND ((C07F7/2284 OR C07F7/2224 OR C07F7/2232).CPC.)	(US-PGPUB; USPAT)	OR	ON	ON	2023/03/24 10:01 AM

Doc code: IDS
Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number	15950286
Filing Date	2018-04-11
First Named Inventor	Joseph B. Edson
Art Unit	1761
Examiner Name	Tanisha Diggs
Attorney Docket Number	5063.14US01

U.S.PATENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2] i	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1							

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS Remove

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /T.D/

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

	1	Third Party Submission of Publications from corresponding Japanese Patent Application No. 2020-554212 dated November 29, 2022.	X

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature	/TANISHA DIGGS/	Date Considered	03/23/2023

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /T.D/

Bibliographic Data

Application No: 15/950,286

Foreign Priority claimed: ○ Yes ◉ No

35 USC 119 (a-d) conditions met: ☐ Yes ☑ No ☐ Met After Allowance

Verified and Acknowledged: /TANISHA DIGGS/ (Examiner's Signature) | (Initials)

Title: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

FILING or 371(c) DATE	CLASS	GROUP ART UNIT	ATTORNEY DOCKET NO.
04/11/2018	252	1761	5063.14US01
RULE			

APPLICANTS

Inpria Corporation, Corvallis, OR,

INVENTORS

Joseph B. Edson, Corvallis, OR, UNITED STATES

Thomas J. Lamkin, Corvallis, OR, UNITED STATES

William Earley, Corvallis, OR, UNITED STATES

Truman Wambach, Portland, OR, UNITED STATES

CONTINUING DATA

FOREIGN APPLICATIONS

IF REQUIRED, FOREIGN LICENSE GRANTED**

05/07/2018

STATE OR COUNTRY

UNITED STATES

ADDRESS

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369
UNITED STATES

FILING FEE RECEIVED

$1,720

```
* * * * * * * * * *   Welcome to STN International   * * * * * * * * * *

 NEWS  1  MAR 25  New Get Prior Art Analysis Feature in CA/CAplus Provides
                  an Efficient Means to Expand Search Results
 NEWS  2  MAR 25  Searching Chemical Compounds with Fragmentation Codes in
                  Derwent World Patents Index (R) Subscriber Files
 NEWS  3  MAR 30  New Projects Feature Allows STNext Users to Define and
                  Manage Search Projects
 NEWS  4  APR  4  The enhanced Derwent World Patents Index(R) is now
                  available on STNext
 NEWS  5  APR  4  The Derwent Chemistry Resource (DCR) is now available as
                  a standalone database on STNext
 NEWS  6  JUN 22  Claims for Four Additional Patent Authorities Added to
                  CA/CAplus
 NEWS  7  JUN 24  SMARTracker SDI Option Now Supported in Derwent Files
 NEWS  8  JUN 24  Expanded Claims Coverage and Enhanced HIT Displays of
                  Claims Data in Derwent World Patents Index(R)
 NEWS  9  SEP  9  Enhanced Coverage of Malaysia, Saudi Arabia, and
                  Georgia Increases Comprehensiveness of INPADOC
 NEWS 10  SEP 14  New Preference Setting for Transcript Options Helps
                  Better Manage Transcripts, Increase Their Efficiency
 NEWS 11  SEP 22  CAS STNext Structure Editor Update Preserves Functionality,
                  Increases Flexibility
 NEWS 12  OCT 24  Links to National Patent Registers Now Available in Patent
                  Databases on CAS STNext
 NEWS 13  NOV  7  PCTFULL Reload Provides Additional Coverage, Independent
                  Claims and Assignee Searching Enhancements
 NEWS 14  NOV  7  EPFULL Reload on STNext Features New Independent Claims
                  Searching Capabilities
 NEWS 15  NOV 10  PS (Pharmaceutical Substances) Database Reloaded
 NEWS 16  DEC 05  Expanded access to Taiwanese patent information provided
                  by new full text database TWFULL and claims coverage
                  in CAplus(SM)
 NEWS 17  DEC 05  New Implementation of Derwent Drug File (DRUGU/DDFU)
                  Makes Searching More Convenient
 NEWS 18  DEC 23  New Interactive Claim Viewer in EPFULL and PCTFULL
                  Makes Claim Analysis More Efficient
 NEWS 19  DEC 30  2023 MeSH now available in MEDLINE on STNext
 NEWS 20  FEB 03  January 2023 Update to Emtree(R) Now Available in Embase(R)
 NEWS 21  FEB 17  Identification of Substances from Claims Simplified in
                  CAS PatentPak - UPDATE
 NEWS 22  FEB 23  Derwent World Patents Index - Manual Code revision 2023
 NEWS 23  MAR 10  MEDLINE(R) Reloaded and MeSH Thesaurus Updated for
                  2023 on STNext
 NEWS 24  MAR 23  Expanded Patent Authority Coverage in CA/CAplus Means
                  Access to More Inventions, More Complete Patent
                  Families


 NEWS HOURS    STN Operating Hours Plus Help Desk Availability
 NEWS LOGIN    Welcome Banner and News Items
 NEWS TRAINING Find instructor-led and self-directed training opportunities

Enter NEWS followed by the item number or name to see news on that
specific topic.

For pricing information enter HELP PRICE or HELP COST at any arrow prompt.

  All use of STN is subject to the provisions of the STN customer
  agreement.  This agreement limits use to scientific research.  Use
  for software development or design, implementation of commercial
  gateways, or use of CAS and STN data in the building of commercial
  products is prohibited and may result in loss of user privileges
  and other penalties.

Access the latest version of STN.
Log into STNext with your STN login ID at https://www.stn.org

STNext is updated frequently. To see the latest STNext Release Notes, click
```

https://www.stn.org/help/stnext/ReleaseNotes.htm

* * * * * * * * * * * * * * * * STN Columbus * * * * * * * * * * * * * * * *

FILE 'HOME' ENTERED AT 09:50:45 ON 24 MAR 2023

=> file caplus

COST IN U.S. DOLLARS	SINCE FILE ENTRY	TOTAL SESSION
FULL ESTIMATED COST	0.56	0.56

FILE 'CAPLUS' ENTERED AT 09:51:54 ON 24 MAR 2023
USE IS SUBJECT TO THE TERMS OF YOUR STN CUSTOMER AGREEMENT.
COPYRIGHT (C) 2023 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (ACS)

Copyright of the articles to which records in this database refer is
held by the publishers listed in the PUBLISHER (PB) field (available
for records published or updated in Chemical Abstracts after December
26, 1996), unless otherwise indicated in the original publications.

The CA Lexicon is the copyrighted intellectual property of the
American Chemical Society and is provided to assist you in searching
databases on STN. Any dissemination, distribution, copying, or storing
of this information, without the prior written consent of CAS, is
strictly prohibited.

FILE COVERS 1907 - 24 Mar 2023 VOL 182 ISS 3
FILE LAST UPDATED: 23 Mar 2023 (20230323/ED)

CAS Information Use Policies apply and are available at:

http://www.cas.org/legal/infopolicy

Tags for Claimed substances now available in selected patents.
See NEWS for details.

This file contains CAS Registry Numbers for easy and accurate
substance identification.

=> s (monoalkyl tin) or monolalkyltin

```
         10798 MONOALKYL
            21 MONOALKYLS
         10813 MONOALKYL
                 (MONOALKYL OR MONOALKYLS)
        715711 TIN
          1030 TINS
        716391 TIN
                 (TIN OR TINS)
            21 MONOALKYL TIN
                 (MONOALKYL(W)TIN)
             0 MONOLALKYLTIN
L1          21 (MONOALKYL TIN) OR MONOLALKYLTIN
```

=> s l1 and (dialkyltin or (dialkyl tin))

```
          1215 DIALKYLTIN
            24 DIALKYLTINS
          1226 DIALKYLTIN
                 (DIALKYLTIN OR DIALKYLTINS)
         62793 DIALKYL
           278 DIALKYLS
         62960 DIALKYL
                 (DIALKYL OR DIALKYLS)
        715711 TIN
          1030 TINS
        716391 TIN
```

```
              (TIN OR TINS)
          111 DIALKYL TIN
              (DIALKYL(W)TIN)
L2          8 L1 AND (DIALKYLTIN OR (DIALKYL TIN))

=> d l2 1-8 ibib abs hit ind


L2   ANSWER 1 OF 8  CAPLUS  COPYRIGHT 2023 ACS on STN
ACCESSION NUMBER:         2019:1970307  CAPLUS Full-text
DOCUMENT NUMBER:          171:484115
TITLE:                    Monoalkyl tin compounds with low polyalkyl
                          contamination, their compositions and methods
INVENTOR(S):              Edson, Joseph B.; Lamkin, Thomas J.; Earley, William;
                          Wambach, Truman
PATENT ASSIGNEE(S):       Inpria Corporation, USA
SOURCE:                   U.S. Pat. Appl. Publ., 24pp.
                          CODEN: USXXCO
DOCUMENT TYPE:            Patent
LANGUAGE:                 English
FAMILY ACC. NUM. COUNT:   3
PATENT INFORMATION:
     PATENT NO.           KIND  DATE        APPLICATION NO.          DATE
     ---------------      ----  --------    ---------------------    --------
     US 20190315782        A1   20191017    US 2018-15950292         20180411
     US 10787466           B2   20200929
     CA 3080934            A1   20191017    CA 2019-3080934          20190328
     WO 2019199467         A1   20191017    WO 2019-US24470          20190328
     WO 2019199467         A9   20201119
     KR 2020058572         A    20200527    KR 2020-7013930          20190328
     CN 112088335          A    20201215    CN 2019-80020757         20190328
     KR 2021068152         A    20210608    KR 2021-7016552          20190328
     KR 2021068153         A    20210608    KR 2021-7016553          20190328
     JP 2021519340         T    20210810    JP 2020-554212           20190328
     TW I752308            B    20220111    TW 2019-112721           20190411
     US 20200369691        A1   20201126    US 2020-16936861         20200723
     US 10975109           B2   20210413
     US 20210024552        A1   20210128    US 2020-17067232         20201009
     US 20210198293        A1   20210701    US 2021-17198669         20210311
PRIORITY APPLN. INFO.:                      US 2018-15950286     A   20180411
                                            US 2018-15950292     A   20180411
                                            KR 2020-7013930      A3  20190328
                                            WO 2019-US24470      W   20190328
                                            US 2020-16936861     A1  20200723
PATENT STATUS PATENT INFORMATION:
     PATENT NO.           KIND  STATUS          STATUS DATE
     ---------------      ----  -------------   -----------
     US 20190315782        A1   Alive           20201120
     US 10787466           B2   Alive           20201121
     CA 3080934            A1   Alive           20201121
     WO 2019199467         A1   Dead            20221201
     WO 2019199467         A9   Dead            20221201
     KR 2020058572         A    Alive           20210617
     CN 112088335          A    Alive           20201224
     KR 2021068152         A    Dead            20221229
     KR 2021068153         A    Dead            20221006
     TW I752308            B    Alive           20220407
     US 20200369691        A1   Alive           20201203
     US 10975109           B2   Alive           20210422
     US 20210024552        A1   Alive           20210204
     US 20210198293        A1   Alive           20210708
ASSIGNMENT HISTORY FOR US PATENT AVAILABLE IN LSUS DISPLAY FORMAT
OTHER SOURCE(S):          CASREACT 171:484115
AB   A pure compn. comprises a monoalkyltin trialkoxide compd. represented by
     the chem. formula RSn(OR')3 or a monoalkyl tin triamide compd.
     represented by the chem. formula RSn(NR'2)3 and no more than 4 mol %
     dialkyltin compds. relative to the total tin amt., where R is a
     hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and wherein R' is a hydrocarbyl
     group with 1-10 carbon atoms.  Methods are described for the formation of
     the pure compns.  A solid compn. comprises a monoalkyl triamido tin compd.
     represented by the chem. formula RSn-(NR'COR")3, where R is a hydrocarbyl
     group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a
```

hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. The compns. are suitable for the formation of resist compns. suitable for EUV patterning in which the compns. have a high EUV absorption. A pure compn. comprises a monoalkyltin trialkoxide compd. represented by the chem. formula RSn(OR')3 or a monoalkyl tin triamide compd. represented by the chem. formula RSn(NR'2)3 and no more than 4 mol% dialkyltin compds. relative to the total tin amt., where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. Methods are described for the formation of the pure compns. A solid compn. comprises a monoalkyl triamido tin compd. represented by the chem. formula RSn-(NR'COR")3, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. The compns. are suitable for the formation of resist compns. suitable for EUV patterning in which the compns. have a high EUV absorption.

TI Monoalkyl tin compounds with low polyalkyl contamination, their compositions and methods

AB A pure compn. comprises a monoalkyltin trialkoxide compd. represented by the chem. formula RSn(OR')3 or a monoalkyl tin triamide compd. represented by the chem. formula RSn(NR'2)3 and no more than 4 mol % dialkyltin compds. relative to the total tin amt., where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. Methods are described for the formation of the pure compns. A solid compn. comprises a monoalkyl triamido tin compd. represented by the chem. formula RSn-(NR'COR")3, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. The compns. are suitable for the formation of resist compns. suitable for EUV patterning in which the compns. have a high EUV absorption. A pure compn. comprises a monoalkyltin trialkoxide compd. represented by the chem. formula RSn(OR')3 or a monoalkyl tin triamide compd. represented by the chem. formula RSn(NR'2)3 and no more than 4 mol% dialkyltin compds. relative to the total tin amt., where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. Methods are described for the formation of the pure compns. A solid compn. comprises a monoalkyl triamido tin compd. represented by the chem. formula RSn-(NR'COR")3, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. The compns. are suitable for the formation of resist compns. suitable for EUV patterning in which the compns. have a high EUV absorption.

ST monoalkyl tin compd low polyalkyl contamination compn; formation resist compns suitable EUV patterning semiconductor manuf

IT UV photolithography
UV photoresists
(EUV; Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT NMR (nuclear magnetic resonance)
Semiconductor device fabrication
Technological patterning
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT NMR (nuclear magnetic resonance)
(119Sn; Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 124-40-3P, Dimethylamine, reactions 1913978-88-7P 2378287-99-9P
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 2097734-51-3P 2378037-58-0P 2378037-59-1P
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 75-85-4, tert-Amyl alcohol 79-16-3, N-Methylacetamide 1066-77-9, Tetrakis(dimethylamino)tin 14593-46-5, tert-Amyl alcohol, sodium salt 78378-12-8
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 677-22-5, tert-Butylmagnesium chloride 7565-57-3, Cyclohexylzinc bromide
20525-72-8
RL: RGT (Reagent); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT 2378094-99-4P
RL: SPN (Synthetic preparation); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT
(Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IPCI C07F0007-22 [I]; C07F0007-22 [I]
IPCR C07F0007-22 [I]
CPCI C07F0007-2284 [I]; C07F0007-2232 [I]; C07F0007-2284 [I]; C07F0007-2224 [I]
CC 74-3 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other
Reprographic Processes)
ST monoalkyl tin compd low polyalkyl contamination compn; formation
resist compns suitable EUV patterning semiconductor manuf
IT UV photolithography
UV photoresists
(EUV; Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT NMR (nuclear magnetic resonance)
Semiconductor device fabrication
Technological patterning
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT NMR (nuclear magnetic resonance)
(119Sn; Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT 124-40-3P, Dimethylamine, reactions 1913978-88-7P 2378287-99-9P
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); TEM (Technical or
engineered material use); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent);
USES (Uses)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT 2097734-51-3P 2378037-58-0P 2378037-59-1P
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material
use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT 75-85-4, tert-Amyl alcohol 79-16-3, N-Methylacetamide 1066-77-9,
Tetrakis(dimethylamino)tin 14593-46-5, tert-Amyl alcohol, sodium salt
78378-12-8
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT 677-22-5, tert-Butylmagnesium chloride 7565-57-3, Cyclohexylzinc bromide
20525-72-8
RL: RGT (Reagent); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT 2378094-99-4P
RL: SPN (Synthetic preparation); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT
(Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
OS.CITING REF COUNT: 1 THERE ARE 1 CAPLUS RECORDS THAT CITE THIS RECORD
(1 CITINGS)

L2 ANSWER 2 OF 8 CAPLUS COPYRIGHT 2023 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 2019:1970287 CAPLUS Full-text
DOCUMENT NUMBER: 171:472584
TITLE: Monoalkyl tin compounds with low polyalkyl
contamination, their compositions and methods
INVENTOR(S): Edson, Joseph B.; Lamkin, Thomas J.; Earley, William;
Wambach, Truman
PATENT ASSIGNEE(S): Inpria Corporation, USA
SOURCE: U.S. Pat. Appl. Publ., 24pp.; Chemical Indexing
Equivalent to 171:472580 (WO)
CODEN: USXXCO
DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: English
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 3
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.		DATE
US 20190315781	A1	20191017	US 2018-15950286		20180411
CA 3080934	A1	20191017	CA 2019-3080934		20190328
WO 2019199467	A1	20191017	WO 2019-US24470		20190328
WO 2019199467	A9	20201119			
KR 2020058572	A	20200527	KR 2020-7013930		20190328
CN 112088335	A	20201215	CN 2019-80020757		20190328
KR 2021068152	A	20210608	KR 2021-7016552		20190328
KR 2021068153	A	20210608	KR 2021-7016553		20190328
JP 2021519340	T	20210810	JP 2020-554212		20190328
TW I752308	B	20220111	TW 2019-112721		20190411
US 20210024552	A1	20210128	US 2020-17067232		20201009
PRIORITY APPLN. INFO.:			US 2018-15950286	A	20180411
			US 2018-15950292	A	20180411
			KR 2020-7013930	A3	20190328
			WO 2019-US24470	W	20190328

PATENT STATUS PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	STATUS	STATUS DATE
US 20190315781	A1	Alive	20220317
CA 3080934	A1	Alive	20201121
WO 2019199467	A1	Dead	20221201
WO 2019199467	A9	Dead	20221201
KR 2020058572	A	Alive	20210617
CN 112088335	A	Alive	20201224
KR 2021068152	A	Dead	20221229
KR 2021068153	A	Dead	20221006
TW I752308	B	Alive	20220407
US 20210024552	A1	Alive	20210204

ASSIGNMENT HISTORY FOR US PATENT AVAILABLE IN LSUS DISPLAY FORMAT
OTHER SOURCE(S): CASREACT 171:472584

AB A pure compn. comprises a monoalkyltin trialkoxide compd. represented by the chem. formula RSn(OR')3 or a monoalkyl tin triamide compd. represented by the chem. formula RSn(NR'2)3 and no more than 4 mol % dialkyltin compds. relative to the total tin amt., where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. Methods are described for the formation of the pure compns. A solid compn. comprises a monoalkyl triamido tin compd. represented by the chem. formula RSn-(NR'COR")3, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. The compns. are suitable for the formation of resist compns. suitable for EUV patterning in which the compns. have a high EUV absorption. A pure compn. comprises a monoalkyltin trialkoxide compd. represented by the chem. formula RSn(OR')3 or a monoalkyl tin triamide compd. represented by the chem. formula RSn(NR'2)3 and no more than 4 mol% dialkyltin compds. relative to the total tin amt., where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. Methods are described for the formation of the pure compns. A solid compn. comprises a monoalkyl triamido tin compd. represented by the chem. formula RSn-(NR'COR")3, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. The compns. are suitable for the formation of resist compns. suitable for EUV patterning in which the compns. have a high EUV absorption.

TI Monoalkyl tin compounds with low polyalkyl contamination, their compositions and methods

AB A pure compn. comprises a monoalkyltin trialkoxide compd. represented by the chem. formula RSn(OR')3 or a monoalkyl tin triamide compd. represented by the chem. formula RSn(NR'2)3 and no more than 4 mol % dialkyltin compds. relative to the total tin amt., where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. Methods are described for the formation of the pure compns. A solid compn. comprises a monoalkyl triamido tin compd. represented by the chem. formula RSn-(NR'COR")3, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. The compns. are suitable for the formation of resist compns. suitable for EUV patterning in which the

compns. have a high EUV absorption. A pure compn. comprises a monoalkyltin trialkoxide compd. represented by the chem. formula RSn(OR')3 or a monoalkyl tin triamide compd. represented by the chem. formula RSn(NR'2)3 and no more than 4 mol% dialkyltin compds. relative to the total tin amt., where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. Methods are described for the formation of the pure compns. A solid compn. comprises a monoalkyl triamido tin compd. represented by the chem. formula RSn-(NR'COR")3, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. The compns. are suitable for the formation of resist compns. suitable for EUV patterning in which the compns. have a high EUV absorption.

ST monoalkyl tin compd low polyalkyl contamination compn; formation resist compns suitable EUV patterning semiconductor manuf

IT UV photolithography
UV photoresists
(EUV; Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT NMR (nuclear magnetic resonance)
Semiconductor device fabrication
Technological patterning
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT NMR (nuclear magnetic resonance)
(119Sn; Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 124-40-3P, Dimethylamine, reactions 1913978-88-7P 2378094-99-4P
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 2097734-51-3P 2378037-58-0P 2378037-59-1P
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 79-16-3, N-Methylacetamide 1066-77-9, Tetrakis(dimethylamino)tin 14593-46-5, tert-Amyl alcohol, sodium salt 78378-12-8
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 75-85-4, tert-Amyl alcohol 677-22-5, tert-Butylmagnesium chloride 7565-57-3, Cyclohexylzinc bromide 20525-72-8
RL: RGT (Reagent); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IPCI C07F0007-22 [I]
IPCR C07F0007-22 [I]
CPCI C07F0007-2224 [I]; C07F0007-2284 [I]

CC 74-3 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)

ST monoalkyl tin compd low polyalkyl contamination compn; formation resist compns suitable EUV patterning semiconductor manuf

IT UV photolithography
UV photoresists
(EUV; Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT NMR (nuclear magnetic resonance)
Semiconductor device fabrication
Technological patterning
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT NMR (nuclear magnetic resonance)
(119Sn; Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 124-40-3P, Dimethylamine, reactions 1913978-88-7P 2378094-99-4P
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl

contamination, their compns. and methods)
IT 2097734-51-3P 2378037-58-0P 2378037-59-1P
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)
IT 79-16-3, N-Methylacetamide 1066-77-9, Tetrakis(dimethylamino)tin 14593-46-5, tert-Amyl alcohol, sodium salt 78378-12-8
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)
IT 75-85-4, tert-Amyl alcohol 677-22-5, tert-Butylmagnesium chloride 7565-57-3, Cyclohexylzinc bromide 20525-72-8
RL: RGT (Reagent); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

L2 ANSWER 3 OF 8 CAPLUS COPYRIGHT 2023 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 2019:1964747 CAPLUS Full-text
DOCUMENT NUMBER: 171:472580
TITLE: Monoalkyl tin compounds with low polyalkyl contamination, their compositions and methods
INVENTOR(S): Edson, Joseph B.; Lamkin, Thomas J.; Earley, William; Wambach, Truman
PATENT ASSIGNEE(S): Inpria Corporation, USA
SOURCE: PCT Int. Appl., 50pp.; Chemical Indexing Equivalent to 171:472584 (US)
CODEN: PIXXD2
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: English
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 3
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
WO 2019199467	A1	20191017	WO 2019-US24470	20190328
WO 2019199467	A9	20201119		
US 20190315781	A1	20191017	US 2018-15950286	20180411
US 20190315782	A1	20191017	US 2018-15950292	20180411
US 10787466	B2	20200929		
CA 3080934	A1	20191017	CA 2019-3080934	20190328
KR 2020058572	A	20200527	KR 2020-7013930	20190328
CN 112088335	A	20201215	CN 2019-80020757	20190328
KR 2021068152	A	20210608	KR 2021-7016552	20190328
KR 2021068153	A	20210608	KR 2021-7016553	20190328
JP 2021519340	T	20210810	JP 2020-554212	20190328
US 20210024552	A1	20210128	US 2020-17067232	20201009

PRIORITY APPLN. INFO.:

US 2018-15950286	A	20180411
US 2018-15950292	A	20180411
KR 2020-7013930	A3	20190328
WO 2019-US24470	W	20190328

PATENT STATUS PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	STATUS	STATUS DATE
WO 2019199467	A1	Dead	20221201
WO 2019199467	A9	Dead	20221201
US 20190315781	A1	Alive	20220317
US 20190315782	A1	Alive	20201120
US 10787466	B2	Alive	20201121
CA 3080934	A1	Alive	20201121
KR 2020058572	A	Alive	20210617
CN 112088335	A	Alive	20201224
KR 2021068152	A	Dead	20221229
KR 2021068153	A	Dead	20221006
US 20210024552	A1	Alive	20210204

ASSIGNMENT HISTORY FOR US PATENT AVAILABLE IN LSUS DISPLAY FORMAT
OTHER SOURCE(S): CASREACT 171:472580; MARPAT 171:472580
AB A pure compn. comprises a monoalkyltin trialkoxide compd. represented by the chem. formula RSn(OR')3 or a monoalkyl tin triamide compd. represented by the chem. formula RSn(NR'2)3 and no more than 4 mol% dialkyltin compds. relative to the total tin amt., where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and wherein R' is a hydrocarbyl

group with 1-10 carbon atoms. Methods are described for the formation of the pure compns. A solid compn. comprises a monoalkyl triamido tin compd. represented by the chem. formula RSn-(NR'COR")3, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. The compns. are suitable for the formation of resist compns. suitable for EUV patterning in which the compns. have a high EUV absorption.

TI Monoalkyl tin compounds with low polyalkyl contamination, their compositions and methods

AB A pure compn. comprises a monoalkyltin trialkoxide compd. represented by the chem. formula RSn(OR')3 or a monoalkyl tin triamide compd. represented by the chem. formula RSn(NR'2)3 and no more than 4 mol% dialkyltin compds. relative to the total tin amt., where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. Methods are described for the formation of the pure compns. A solid compn. comprises a monoalkyl triamido tin compd. represented by the chem. formula RSn-(NR'COR")3, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. The compns. are suitable for the formation of resist compns. suitable for EUV patterning in which the compns. have a high EUV absorption.

ST monoalkyl tin compd low polyalkyl contamination compn; formation resist compns suitable EUV patterning semiconductor manuf

IT UV photolithography
UV photoresists
(EUV; Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT NMR (nuclear magnetic resonance)
Semiconductor device fabrication
Technological patterning
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT NMR (nuclear magnetic resonance)
(119Sn; Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 124-40-3P, Dimethylamine, reactions 1913978-88-7P
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 2097734-51-3P 2378037-58-0P 2378037-59-1P
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 75-85-4, tert-Amyl alcohol 79-16-3, N-Methylacetamide 1066-77-9, Tetrakis(dimethylamino)tin 14593-46-5, tert-Amyl alcohol, sodium salt 78378-12-8
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 677-22-5, tert-Butylmagnesium chloride 7565-57-3, Cyclohexylzinc bromide 20525-72-8
RL: RGT (Reagent); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IT 2378094-99-4P
RL: SPN (Synthetic preparation); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl contamination, their compns. and methods)

IPCI G03F0007-004 [I]; C07F0007-22 [I]
IPCR G03F0007-004 [I]; C07F0007-22 [I]
CPCI G03F0007-0042 [I]; G03F0007-16 [I]; C07F0007-2296 [I]; C07F0007-2284 [I]; C07F0007-2224 [I]
CC 74-3 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)

ST monoalkyl tin compd low polyalkyl contamination compn; formation resist compns suitable EUV patterning semiconductor manuf
IT UV photolithography
UV photoresists

(EUV; Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT NMR (nuclear magnetic resonance)
Semiconductor device fabrication
Technological patterning
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT NMR (nuclear magnetic resonance)
(119Sn; Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT 124-40-3P, Dimethylamine, reactions 1913978-88-7P
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); TEM (Technical or
engineered material use); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent);
USES (Uses)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT 2097734-51-3P 2378037-58-0P 2378037-59-1P
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material
use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT 75-85-4, tert-Amyl alcohol 79-16-3, N-Methylacetamide 1066-77-9,
Tetrakis(dimethylamino)tin 14593-46-5, tert-Amyl alcohol, sodium salt
78378-12-8
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT 677-22-5, tert-Butylmagnesium chloride 7565-57-3, Cyclohexylzinc bromide
20525-72-8
RL: RGT (Reagent); RACT (Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
IT 2378094-99-4P
RL: SPN (Synthetic preparation); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT
(Reactant or reagent)
(Monoalkyl tin compds. with low polyalkyl
contamination, their compns. and methods)
OS.CITING REF COUNT: 1 THERE ARE 1 CAPLUS RECORDS THAT CITE THIS RECORD
(1 CITINGS)
REFERENCE COUNT: 5 THERE ARE 5 CITED REFERENCES AVAILABLE FOR THIS
RECORD. ALL CITATIONS AVAILABLE IN THE RE FORMAT

L2 ANSWER 4 OF 8 CAPLUS COPYRIGHT 2023 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 2018:1122135 CAPLUS Full-text
DOCUMENT NUMBER: 169:370969
TITLE: Sulfur-free and phosphorus-free lubricating grease
composition containing organotin compounds
INVENTOR(S): Tang, Jiyuan; Xia, Junyuan; Zhao, Hongran; Zeng,
Hongling; Liu, Shenggao
PATENT ASSIGNEE(S): Hangzhou Juxing New Material Technology Co., Ltd.,
Peop. Rep. China
SOURCE: Faming Zhuanli Shenqing, 7pp.
CODEN: CNXXEV
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Chinese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
CN 108165352	A	20180615	CN 2018-10008714	20180104

PRIORITY APPLN. INFO.: CN 2018-10008714 20180104
PATENT STATUS PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	STATUS	STATUS DATE
CN 108165352	A	Dead	20220512

AB The invention discloses a sulfur-free and phospHorus-free lubricating
grease compn. contg. organotin compds., and the lubricating grease compn.
has excellent lubricating properties, oxidn. resistance, and long life.
The lubricating grease compn. includes the following components in parts
by wt.: base lubricating grease 90-110 parts, organotin compd. 0.2-0.6
parts, friction reducing agent 0.1-0.35 parts and antioxidant 0.4-0.6

parts, and the organotin compd. is a monoalkyl tin type RSnX3, a dialkyl tin type R2SnX2, a trialkyl tin type R3SnX, or a tetraalkyl tin type R4Sn, in which R is an alkyl group or an arom. group and x is an inorg. or org. group bonded to tin other than C-Sn, and among them, a dialkyl tin type R2SnX2 with low toxicity is preferable, and a di-fatty acid dimethyltin is particularly preferable.

AB The invention discloses a sulfur-free and phospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds., and the lubricating grease compn. has excellent lubricating properties, oxidn. resistance, and long life. The lubricating grease compn. includes the following components in parts by wt.: base lubricating grease 90-110 parts, organotin compd. 0.2-0.6 parts, friction reducing agent 0.1-0.35 parts and antioxidant 0.4-0.6 parts, and the organotin compd. is a monoalkyl tin type RSnX3, a dialkyl tin type R2SnX2, a trialkyl tin type R3SnX, or a tetraalkyl tin type R4Sn, in which R is an alkyl group or an arom. group and x is an inorg. or org. group bonded to tin other than C-Sn, and among them, a dialkyl tin type R2SnX2 with low toxicity is preferable, and a di-fatty acid dimethyltin is particularly preferable.

IPCI C10M0169-04; C10N0030-06; C10N0030-10

IPCR C10M0169-04 [I]; C10N0030-06 [N]; C10N0030-10 [N]

CPCI C10M0169-04 [I]; C10M0169-044 [I]; C10M2207-127; C10M2207-1285; C10M2215-064; C10M2223-045; C10M2227-08; C10M2227-083; C10N2030-06; C10N2030-10; C10N2030-64; C10M2223-045, C10N2010-12

CC 51-8 (Fossil Fuels, Derivatives, and Related Products)

ST lubricating grease organotin

IT Phosphites
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(alkylphenol; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Sulfonic acids
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(barium salts; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Sulfonic acids
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(calcium salts; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Ethers
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(dialkyl tetra-Ph ether; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Ethers
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(monoalkyl tetra-Ph ether; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Ethers
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(monoalkyl tri-Ph ether; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Ethers
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(pentaphenyl ether; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Carboxylic acids
Sulfonic acids
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(sodium salts; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Base oils
Lubricating greases
(sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Alcohols
Alkanes
Amines
Disulfides
Fluoropolymers
Heterocyclic compounds
Hydrocarbon oils
Isoalkanes
Organic acids
Polyamide fibers

Polyimides
Polyoxyalkylenes
Soaps
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Organotin compounds
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(sulfur-free and phosphorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Animal fats
Vegetable oils
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(sulfurized; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Ethers
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(tetra-Ph ether; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT Naphthenic acids
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(zinc salts; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT 2067-76-7D, di-fatty acid derivs.
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(Dimethyltin; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT 594-07-0D, Dithiocarbamic acid, Mo salts 19210-06-1, Zinc dithiopHospHate 72579-09-0, Molybdenum dithiopHospHate
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(dialkyl; sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT 1314-80-3, PHospHorus pentasulfide 1330-16-1, Pinene
RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process)
(sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

IT 56-81-5, Glycerol, uses 86-25-9, MonooctyldipHenylamine 88-24-4 89-04-3, Trioctyl trimellitate 90-30-2 92-84-2, PHenothiazine 95-14-7, 1H-Benzotriazole 95-14-7D, 1H-Benzotriazole, derivs. 101-02-0, TripHenyl pHospHite 101-67-7, 4,4'-DioctyldipHenylamine 101-84-8D, Diphenyl ether, alkyl derivs. 103-23-1, Dioctyl adipate 106-14-9, 12-Hydroxystearic acid 109-43-3, Dibutyl sebacate 110-25-8, Oleoylsarcosine 118-82-1 122-39-4D, DipHenylamine, octyl/butyl derivs. 122-59-8, PHenoxyacetic acid 122-62-3, Di(2-ethylhexyl) sebacate 123-28-4, Dilauryl thiodipropionate 128-37-0, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpHenol, uses 134-32-7, α-NapHthylamine 140-03-4, Methylacetyl ricinoleate 143-27-1, Hexadecylamine 149-30-4, Mercapto benzothiazole 289-06-5D, Thiadiazole, derivs. 693-36-7, Distearyl thiodipropionate 991-84-4, 2,6-Di-tert-butyl-4-(4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-ylamino)pHenol 1305-62-0, Calcium hydroxide, uses 1317-33-5, Molybdenum disulfide, uses 1338-43-8, Sorbitan monooleate 1631-78-3D, fatty acid derivs. 3126-80-5, Tetraoctyl pyromellitate 4130-35-2, Tridecyl trimellitate 4130-42-1, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethyl pHenol 7429-90-5, Aluminum, uses 7439-98-7D, Molybdenum, polyisobutenyl succinimide derivs. 7440-22-4, Silver, uses 7440-31-5, Tin, uses 7440-66-6, Zinc, uses 7782-42-5, Graphite, uses 9002-84-0, Polytetrafluoroethylene 9002-88-4, Polyethylene 9003-27-4, Polyisobutylene 9003-29-6, Polybutylene 9010-79-1, Ethylene-propylene copolymer 10043-11-5, Boron nitride, uses 10332-32-8, Pentaerythritol monooleate 11138-61-7 13465-07-1D, Dihydrogen disulfide, diaryl derivs. 14156-45-7 16958-92-2, Ditridecyl adipate 24925-59-5, 4,4'-Dinonyl dipHenylamine 25189-70-2 25322-68-3, Polyethylene glycol 25322-68-3D, Polyethylene glycol, ethers 25322-69-4, Polypropylene glycol 25322-69-4D, Polypropylene glycol, ethers 25619-54-9, Octyl pHenyl-α-napHthylamine 26221-74-9, 1-Decene-ethylene copolymer 26720-13-8 27177-41-9 27178-16-1, Diisodecyl adipate 29658-97-7, Dodecenylsuccinic acid 57307-94-5 63451-49-0, Nonyl pHenyl-α-napHthylamine 64924-65-8, 4,4'-DiheptyldipHenylamine 84286-75-9, Pentaerythritol-2-ethylhexanoate 89800-28-2 119775-48-3, Benzotriazole octadecylamine salt 227003-50-1, 4,4'-DibutyldipHenylamine 419566-33-9, 4,4'-DihexyldipHenylamine 419566-34-0, 4,4'-DipentyldipHenylamine 420784-35-6 420784-36-7

420784-37-8, ButylpHenyl-α-napHthylamine 420784-38-9, Hexyl pHenyl-α-napHthylamine 420784-39-0, HeptylpHenyl-α-napHthylamine 420784-40-3 420784-41-4 420784-42-5 1016246-07-3 1351935-06-2
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(sulfur-free and pHospHorus-free lubricating grease compn. contg. organotin compds.)

L2 ANSWER 5 OF 8 CAPLUS COPYRIGHT 2023 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 2016:535253 CAPLUS Full-text
DOCUMENT NUMBER: 164:495921
TITLE: Method for preparing dioctyl tin oxide
INVENTOR(S): Zeng, Xiaodong; Zhu, Liu; Tong, Peiyun; Li, Changlong
PATENT ASSIGNEE(S): Vital Materials Co., Ltd., Peop. Rep. China
SOURCE: Faming Zhuanli Shenqing, 7pp.
CODEN: CNXXEV
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Chinese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
CN 105461746	A	20160406	CN 2014-10438163	20140829

PRIORITY APPLN. INFO.: CN 2014-10438163 20140829
PATENT STATUS PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	STATUS	STATUS DATE
CN 105461746	A	Dead	20201121

OTHER SOURCE(S): CASREACT 164:495921
AB The title method takes chlorooctane and tin metal as raw materials and inexpensive and readily available quaternary ammonium salt (tetra-Bu ammonium bromide) as catalyst, and preps. (C8H17)2SnO in the presence of a small amt. of iodine. Due to the fact that the m.p. of intermediate product (C8H17)2SnCl2 is low (46-48), the intermediate product is not easy to ppt. out at room temp., so after the tin reaction is completed, reaction soln. is directly hydrolyzed in org. solvent under alk. condition. After the reaction is completed, the system is divided into three phases, wherein generated dialkyl tin oxide is pptd. out, RSn(OH)3 generated through hydrolysis of monoalkyl tin halide is dissolved in alk. soln., and (R3Sn)2O, R3Sn(OH) and R4Sn generated through hydrolysis of trialkyl tin halide are dissolved in the org. solvent. In this way, target product can be sepd. from various byproducts easily. The invention has simple operation and low cost.
AB The title method takes chlorooctane and tin metal as raw materials and inexpensive and readily available quaternary ammonium salt (tetra-Bu ammonium bromide) as catalyst, and preps. (C8H17)2SnO in the presence of a small amt. of iodine. Due to the fact that the m.p. of intermediate product (C8H17)2SnCl2 is low (46-48), the intermediate product is not easy to ppt. out at room temp., so after the tin reaction is completed, reaction soln. is directly hydrolyzed in org. solvent under alk. condition. After the reaction is completed, the system is divided into three phases, wherein generated dialkyl tin oxide is pptd. out, RSn(OH)3 generated through hydrolysis of monoalkyl tin halide is dissolved in alk. soln., and (R3Sn)2O, R3Sn(OH) and R4Sn generated through hydrolysis of trialkyl tin halide are dissolved in the org. solvent. In this way, target product can be sepd. from various byproducts easily. The invention has simple operation and low cost.
IPCI C07F0007-22
IPCR C07F0007-22 [I]
CC 29-8 (Organometallic and Organometalloidal Compounds)
ST dioctyl tin oxide prepn
IT 1643-19-2, Tetrabutyl ammonium bromide
RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
(prepn. of dioctyl tin oxide)
IT 111-85-3, 1-Chlorooctane 7440-31-5, Tin, reactions
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(prepn. of dioctyl tin oxide)
IT 7553-56-2, Iodine, reactions
RL: RGT (Reagent); RACT (Reactant or reagent)
(prepn. of dioctyl tin oxide)
IT 870-08-6P, Dioctyl tin oxide

RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)
(prepn. of dioctyl tin oxide)

L2 ANSWER 6 OF 8 CAPLUS COPYRIGHT 2023 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 2008:222361 CAPLUS Full-text
DOCUMENT NUMBER: 148:250079
TITLE: Manufacture of electrophotographic toner containing polyester
INVENTOR(S): Eida, Akihiro
PATENT ASSIGNEE(S): Kao Corp., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 14pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2008040168	A	20080221	JP 2006-214953	20060807
JP 4884126	B2	20120229		

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 2006-214953 20060807
PATENT STATUS PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	STATUS	STATUS DATE
JP 2008040168	A	Alive	20201121
JP 4884126	B2	Alive	20201121

AB Disclosed is a process for manufg. an electrophotog. toner comprising polyester prepd. in the presence of a a monoalkyl tin compd. having a C1-18 alkyl group, wherein a content of dialkyl tin compd. in said monoalkyl tin compd. is ≤12,000 ppm.
AB Disclosed is a process for manufg. an electrophotog. toner comprising polyester prepd. in the presence of a a monoalkyl tin compd. having a C1-18 alkyl group, wherein a content of dialkyl tin compd. in said monoalkyl tin compd. is ≤12,000 ppm.
ST electrophotog toner polyester monoalkyl dialkyl tin compd
IPCI G03G0009-087 [I]; G03G0009-08 [I]; G03G0009-087 [I]; G03G0009-08 [I]
IPCR G03G0009-087 [I]; G03G0009-08 [I]
FTRM 2H005/AA01; 2H005/AB04; 2H005/CA08; 2H005/CA25; 2H005/EA03
CC 74-3 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)
ST electrophotog toner polyester monoalkyl dialkyl tin compd
IT Electrophotographic toners
(Manuf. of electrophotog. toner contg. polyester)
IT Polyesters
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(Manuf. of electrophotog. toner contg. polyester)
IT 818-08-6, Dibutyl tin oxide 51590-67-1, Butyl tin oxide
RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
(Manuf. of electrophotog. toner contg. polyester)

L2 ANSWER 7 OF 8 CAPLUS COPYRIGHT 2023 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 2007:256299 CAPLUS Full-text
DOCUMENT NUMBER: 146:283853
TITLE: Electrophotographic toner polyester prepared by using monoalkyl tin catalyst
INVENTOR(S): Kubo, Takashi; Mukai, Takashi
PATENT ASSIGNEE(S): Kao Corp., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2007058132	A	20070308	JP 2005-246761	20050826
JP 4496146	B2	20100707		

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 2005-246761 20050826
PATENT STATUS PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	STATUS	STATUS DATE

	JP 2007058132	A	Alive	20201121
	JP 4496146	B2	Alive	20201121

AB The polyester formed by polycondensation of alc. and carboxylic acid components in the presence of C1-18 monoalkyl Sn compd., in which the content of the dialkyltin and trialkyltin compds. in polyester is ≤50 ppm (by wt. ratio). The toner shows good charging property.

TI Electrophotographic toner polyester prepared by using monoalkyl tin catalyst

AB The polyester formed by polycondensation of alc. and carboxylic acid components in the presence of C1-18 monoalkyl Sn compd., in which the content of the dialkyltin and trialkyltin compds. in polyester is ≤50 ppm (by wt. ratio). The toner shows good charging property.

ST electrophotog toner polyester monoalkyl tin catalyst

IT Electrophotographic toners
Polymerization catalysts
(electrophotog. toner polyester prepd. by using monoalkyl tin catalyst)

IT Polyesters
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(electrophotog. toner polyester prepd. by using monoalkyl tin catalyst)

IT 2273-43-0P, Butyltin hydroxide oxide
RL: CAT (Catalyst use); PUR (Purification or recovery); PREP (Preparation); USES (Uses)
(electrophotog. toner polyester prepd. by using monoalkyl tin compd.)

IT 99546-37-9P, Dodecenylsuccinic anhydride-ethoxylated bisphenol A-propoxylated bisphenol A-terephthalic acid-trimellitic anhydride copolymer 104493-49-4P, Fumaric acid-propoxylated bisphenol A-terephthalic acid copolymer 116736-81-3P, Fumaric acid-ethoxylated bisphenol A-propoxylated bisphenol A-trimellitic anhydride copolymer
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(electrophotog. toner polyester prepd. by using monoalkyl tin compd.)

IPCI G03G0009-087 [I]; C08G0063-85 [I]; G03G0009-087 [I]; C08G0063-85 [I]
IPCR G03G0009-087 [I]; C08G0063-85 [I]
FTRM 2H005/AA01; 2H005/CA08; 2H005/EA10; 4J029/AA03; 4J029/AB04; 4J029/AC01; 4J029/AC02; 4J029/AD05; 4J029/AD07; 4J029/AE18; 4J029/BF26; 4J029/CA04; 4J029/CA06; 4J029/CB04A; 4J029/CB05A; 4J029/CB06A; 4J029/FC35; 4J029/FC36; 4J029/GA13; 4J029/GA14; 4J029/JC751; 4J029/JF371; 4J029/KB05; 4J029/KE05

CC 74-3 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)
Section cross-reference(s): 38

ST electrophotog toner polyester monoalkyl tin catalyst

IT Electrophotographic toners
Polymerization catalysts
(electrophotog. toner polyester prepd. by using monoalkyl tin catalyst)

IT Polyesters
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(electrophotog. toner polyester prepd. by using monoalkyl tin catalyst)

IT 2273-43-0P, Butyltin hydroxide oxide
RL: CAT (Catalyst use); PUR (Purification or recovery); PREP (Preparation); USES (Uses)
(electrophotog. toner polyester prepd. by using monoalkyl tin compd.)

IT 99546-37-9P, Dodecenylsuccinic anhydride-ethoxylated bisphenol A-propoxylated bisphenol A-terephthalic acid-trimellitic anhydride copolymer 104493-49-4P, Fumaric acid-propoxylated bisphenol A-terephthalic acid copolymer 116736-81-3P, Fumaric acid-ethoxylated bisphenol A-propoxylated bisphenol A-trimellitic anhydride copolymer
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(electrophotog. toner polyester prepd. by using monoalkyl tin compd.)

L2 ANSWER 8 OF 8 CAPLUS COPYRIGHT 2023 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 1990:461720 CAPLUS Full-text
DOCUMENT NUMBER: 113:61720
ORIGINAL REFERENCE NO.: 113:10429a,10432a
TITLE: Manufacture and isolation of alkyl tin oxides
INVENTOR(S): Kiyama, Aiichiro; Kawaguchi, Hitoshi; Nakajima, Yoshikazu
PATENT ASSIGNEE(S): Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd., Japan; M and T Yoshitomi K. K.
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 02076889	A	19900316	JP 1989-139948	19890601
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1988-137910	A1 19880603

PATENT STATUS PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	STATUS	STATUS DATE
JP 02076889	A	Dead	20201107

AB The title process with good environmental safety involves continuously hydrolyzing mono-, di- or trialkyl tin halide at 30-100° for 10-180 min in the presence of a water-insol. org. solvent (when the alkyl tin oxides are solid) having b.p. ≤150° and sp. gr. ≤1.1, producing ≥10 μm dialkyl tin oxide particles, sitting, and forming an oil phase contg. bis(trialkyltin) oxide or trialkyltin hydroxide, an aq. phase contg. monoalkyl tin oxide, and a dialkyltin oxide phase which has a sp. gr. at least 0.02 larger than the aq. phase. Stirring 3850 g 20% caustic soda and 1990 g Bu3SnCl contg. 4.8% Bu2SnCl2 at 50° for 30 min produced a soln. contg. a (Bu3Sn)2O upper phase, an aq. salt middle phase, and a Bu2SnO bottom phase contg. 48% (Bu3Sn)2O. After work-up, the upper phase provided 1629 g (Bu3Sn)2O.
AB The title process with good environmental safety involves continuously hydrolyzing mono-, di- or trialkyl tin halide at 30-100° for 10-180 min in the presence of a water-insol. org. solvent (when the alkyl tin oxides are solid) having b.p. ≤150° and sp. gr. ≤1.1, producing ≥10 μm dialkyl tin oxide particles, sitting, and forming an oil phase contg. bis(trialkyltin) oxide or trialkyltin hydroxide, an aq. phase contg. monoalkyl tin oxide, and a dialkyltin oxide phase which has a sp. gr. at least 0.02 larger than the aq. phase. Stirring 3850 g 20% caustic soda and 1990 g Bu3SnCl contg. 4.8% Bu2SnCl2 at 50° for 30 min produced a soln. contg. a (Bu3Sn)2O upper phase, an aq. salt middle phase, and a Bu2SnO bottom phase contg. 48% (Bu3Sn)2O. After work-up, the upper phase provided 1629 g (Bu3Sn)2O.
IT 996-08-7
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(alkali hydrolysis of, for dialkyl tin oxide)
IT 683-18-1 3091-30-3, Di-n-octyl tin diiodide
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(alkali hydrolysis of, for dialkyltin oxide)
IT 1118-46-3
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(alkali hydrolysis of, for monoalkyl tin oxide)
IT 818-08-6P, Di-n-butyl tin oxide
RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
(prepn. of, by alkali hydrolysis of dialkyltin halide)
IT 51590-67-1P
RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
(prepn. of, by alkali hydrolysis of monoalkyl tin halide)
IPCI C07F0007-22 [ICM,5]
IPCR C07F0007-22 [I]
CC 45-4 (Industrial Organic Chemicals, Leather, Fats, and Waxes)
Section cross-reference(s): 29
ST alkyltin oxide prepn safety; bistributyltin oxide prepn; tributyltin chloride base hydrolysis
IT Safety
(in prepn. of alkyl tin oxide, by alkali hydrolysis)
IT Hydrolysis

(base, of alkali tin halide, for alkyltin oxides)
IT 996-08-7
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(alkali hydrolysis of, for dialkyl tin oxide)
IT 683-18-1 3091-30-3, Di-n-octyl tin diiodide
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(alkali hydrolysis of, for dialkyltin oxide)
IT 1118-46-3
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(alkali hydrolysis of, for monoalkyl tin oxide)
IT 1461-22-9 1461-23-0 64488-68-2
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(alkali hydrolysis of, for trialkyltin oxide)
IT 818-08-6P, Di-n-butyl tin oxide
RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
(prepn. of, by alkali hydrolysis of dialkyltin halide)
IT 51590-67-1P
RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
(prepn. of, by alkali hydrolysis of monoalkyl tin halide)
IT 56-35-9P
RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
(prepn. of, by alkali hydrolysis of trialkyltin halide)

=>

Doc Code: DIST.E.FILE **Document Description: Electronic Terminal Disclaimer - Filed**	PTO/SB/25 U.S. Patent and Trademark Office Department of Commerce

Electronic Petition Request	**TERMINAL DISCLAIMER TO OBVIATE A PROVISIONAL DOUBLE PATENTING REJECTION OVER A PENDING "REFERENCE" APPLICATION**
Application Number	15950286
Filing Date	11-Apr-2018
First Named Inventor	Joseph Edson
Attorney Docket Number	5063.14US01
Title of Invention	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

☒ Filing of terminal disclaimer does not obviate requirement for response under 37 CFR 1.111 to outstanding Office Action

☒ This electronic Terminal Disclaimer is not being used for a Joint Research Agreement.

Owner	Percent Interest
Inpria Corporation	100%

The owner(s) of percent interest listed above in the instant application hereby disclaims, except as provided below, the terminal part of the statutory term of any patent granted on the instant application which would extend beyond the expiration date of the full statutory term of any patent granted on pending reference Application Number(s)

15950292 filed on 04/11/2018

as the term of any patent granted on said reference application may be shortened by any terminal disclaimer filed prior to the grant of any patent on the pending reference application. The owner hereby agrees that any patent so granted on the instant application shall be enforceable only for and during such period that it and any patent granted on the reference application are commonly owned. This agreement runs with any patent granted on the instant application and is binding upon the grantee, its successors or assigns.

In making the above disclaimer, the owner does not disclaim the terminal part of any patent granted on the instant application that would extend to the expiration date of the full statutory term of any patent granted on said reference application, "as the term of any patent granted on said reference application may be shortened by any terminal disclaimer filed prior to the grant of any patent on the pending reference application," in the event that any such patent granted on the pending reference application: expires for failure to pay a maintenance fee, is held unenforceable, is found invalid by a court of competent jurisdiction, is statutorily disclaimed in whole or terminally disclaimed under 37 CFR 1.321, has all claims canceled by a reexamination certificate, is reissued, or is in any manner terminated prior to the expiration of its full statutory term as shortened by any terminal disclaimer filed prior to its grant.

◉ Terminal disclaimer fee under 37 CFR 1.20(d) is included with Electronic Terminal Disclaimer request.

○	I certify, in accordance with 37 CFR 1.4(d)(4), that the terminal disclaimer fee under 37 CFR 1.20(d) required for this terminal disclaimer has already been paid in the above-identified application.

Applicant claims the following fee status:

○ Small Entity

○ Micro Entity

◉ Regular Undiscounted

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

THIS PORTION MUST BE COMPLETED BY THE SIGNATORY OR SIGNATORIES

I certify, in accordance with 37 CFR 1.4(d)(4) that I am:

◉ An attorney or agent registered to practice before the Patent and Trademark Office who is of record in this application

Registration Number 63240

○ A sole inventor

○ A joint inventor; I certify that I am authorized to sign this submission on behalf of all of the inventors as evidenced by the power of attorney in the application

○ A joint inventor; all of whom are signing this request

Signature	/Diane E. Bennett/
Name	Diane E. Bennett

*Statement under 37 CFR 3.73(b) is required if terminal disclaimer is signed by the assignee (owner).
Form PTO/SB/96 may be used for making this certification. See MPEP § 324.

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	15950286
Filing Date:	11-Apr-2018
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Attorney Docket Number:	5063.14US01

Filed as Large Entity

Filing Fees for Utility under 35 USC 111(a)

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
STATUTORY OR TERMINAL DISCLAIMER	1814	1	170	170
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
			Total in USD ($)	**170**

Doc Code: DISQ.E.FILE
Document Description: Electronic Terminal Disclaimer – Approved

Application No.: 15950286

Filing Date: 11-Apr-2018

Applicant/Patent under Reexamination: Edson

Electronic Terminal Disclaimer filed on March 23, 2023

☒ APPROVED

This patent is subject to a terminal disclaimer

☐ DISAPPROVED

Approved/Disapproved by: Electronic Terminal Disclaimer automatically approved by EFS-Web

U.S. Patent and Trademark Office

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	47733073
Application Number:	15950286
International Application Number:	
Confirmation Number:	3960
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Customer Number:	62274
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	5063.14US01
Receipt Date:	23-MAR-2023
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	15:49:09
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$170
RAM confirmation Number	E20233MF49065418
Deposit Account	
Authorized User	
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Terminal Disclaimer-Filed (Electronic)	eTerminal-Disclaimer.pdf	43804 46df45a32001eca8675550514d32534ca5e324a3	no	2
Warnings:					
Information:					
2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	38155 99ef4a1424e1cc753be86433fb4142c95a2f4e1e	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	81959		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

Doc code: IDS
Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

U.S.PATENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2] i	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1							

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS Remove

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

	1	Third Party Submission of Publications from corresponding Japanese Patent Application No. 2020-554212 dated November 29, 2022.	X

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

☒ That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

See attached certification statement.

The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

A certification statement is not submitted herewith.

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/Diane Bennett/	Date (YYYY-MM-DD)	2023-02-24
Name/Print	Diane E. Bennett Ph.D.	Registration Number	63,240

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

[Document Name] Reasons for Submission

12202210017

[Attachment]
14 017

[seal: Patent Office
2022.11.29
Application Section]

[Document Name] Third-Party Submission of Publication(s)
[Date Submitted] November 29, 2022
[Addressee] Commissioner of the Patent Office
[Case]
[Application Number] 2020-554212
[Submitting Party]
[Name] Omitted
[Address] Omitted
[Submitted Publication(s)]
(Publication 1) US 2011/0166268 A1 (Submission omitted as it is viewable on J-PlatPat)
(Publication 2) US 2016/0116839 A1 (Submission omitted for same reason as above)
[Reasons for Submission]

1. Summary of Reasons

In the invention according to Application No. 2020-554212 (the "Present Patent Application"), the invention according to at least claims 1 to 9 is not patentable under the provisions of Article 29 (2) of the Patent Act (Inventive Step) and Article 36 (6) (2) of the Same Act (Clarity), and the invention according to claim 10 is not patentable under the provisions of Article 36 (6) (2) of the Same Act (Clarity).

Therefore, because the Present Patent Application falls under Article 13-2 (2) and (3) of the Ordinance for Enforcement of the Patent Act, the following information has been provided.

2. The Present Patent Application

The Present Patent Application is recognized from the description of the claims in the amendment filed on November 17, 2022 as including the invention according to claims 1 to 10 below ("Invention Aspect 1" to "Invention Aspect 10" respectively).

[Claim 1]

A high purity liquid composition comprising:
a monoalkyltin trialkoxide compound represented by the chemical formula $RSn(NR'_2)_3$;
and no more than 0.5 mol% dialkyltin compounds relative to the total tin amount as impurities,
wherein R is a hydrocarbyl group having from 1 to 31 carbon atoms, and
R' is a hydrocarbyl group having from 1 to 10 carbon atoms.

[Claim 2]

The high purity liquid composition according to claim 1, wherein R is a branched alkyl ligand represented by $R^1R^2R^3C$- (where R^1 and R^2 are independently an alkyl group having from 1

Checked [seal]

Entegris, EX1004, p. 409

to 10 carbon atoms, and R^3 is hydrogen or an alkyl group having from 1 to 10 carbon atoms).

[Claim 3]

The high purity liquid composition according to claim 1, wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl (($CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_2(CH_3)_2C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)CH$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl.

[Claim 4]

The high purity liquid composition according to any one of claims 1 to 3, wherein R' comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, or t-butyl group.

[Claim 5]

The high purity liquid composition according to any one of claims 1 to 3, wherein R' comprises a t-amyl group.

[Claim 6]

The high purity liquid composition according to any one of claims 1 to 5, comprising no more than about 0.1 mol% dialkyltin compounds.

[Claim 7]

A solution comprising the high purity liquid composition according to claim 1, and an organic solvent.

[Claim 8]

The solution according to claim 7 having a concentration from about 0.005 M to about 0.5 M, wherein the solvent comprises an alcohol.

[Claim 9]

The solution according claim 7 or claim 8, wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl (($CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_2(CH_3)_2C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)CH$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl, and R' comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, t-butyl group, or t-amyl group.

[Claim 10]

A method of selectively forming a monoalkyltin trialkoxide compound with low dialkyl tin contamination, the method comprising:
reacting the composition according to any one of claims 1 to 6 with an alcohol represented by the formula HOR" in an organic solvent to form $RSn(OR'')_3$ (where R" is independently a hydrocarbyl group having 1 from 10 carbon atoms) to form a product composition having no more than 0.5 mol% dialkyltin compounds relative to the total amount of tin.

Entegris, EX1004, p. 410

Among claims 1 to 10 above, the independent claim is claim 1. Claim 1 specifies a high purity liquid composition comprising a predetermined monoalkyltin trialkoxide compound, and no more than 0.5 mol% dialkyltin compounds relative to the total tin amount as impurities.

Invention Aspect 1 is a monoalkyltin composition with very few polyalkyltin by-products, that can be useful as a precursor for the synthesis of a desirable patterning material (see [0012]).

3. Lack of Inventive Step (Article 29 (2))

Aspects of the Invention 1 to 9 related to an invention pertaining to a high purity liquid composition lacks an inventive step with respect to the combination of Publication 2, which is the primary reference, and Publication 1, which is a sub-reference.

Note that Publication 1 is listed as Cited Document 1 in the Notification of Reasons for Rejection dated December 14, 2021.

(1) The Invention Described in Publication 2

Publication 2 is a document related to a monoalkyltin compound. The following passages appear in Publication 2.

(57) Abstract

Organometallic radiation resist compositions are described based on tin ions with alkyl ligands. Some of the compositions have branched alkyl ligands to provide for improved patterning contrast while maintaining a high degree of solution stability. Blends of compounds with distinct alkyl ligands can provide further improvement in the patterning. High resolution patterning with a half-pitch of no more than 25 nm can be achieved with a line width roughness of no more than about 4.5 nm. Synthesis techniques have been developed that allow for the formation of alkyl tin oxide hydroxide compositions with very low metal contamination.

[0002] The invention relates to radiation-based methods for the performance of patterning materials using an organometallic coating composition. The invention further relates to precursor solutions that can be deposited to form organometallic coatings that can be patterned with very high resolution with radiation and to the coated substrates and coatings formed with the precursor solutions before and after patterning.

[0006] In a first aspect, the invention pertains to a coating solution comprising an organic solvent and a first organometallic compound represented by the formula $RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ where $(0 < x < 3)$ having from about 0.0025M to about 1.5M tin in the solution, where R is an alkyl group or cycloalkyl group with 3-31 carbon atoms, where the alkyl or cycloalkyl group is bonded to the tin at a secondary or tertiary carbon atom.

[0015] Additionally, the invention pertains to a method for synthesizing a compound represented by the formula RSnOOH or $RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ $(0 < x < 3)$, where R is an alkyl or cycloalkyl moiety having from 1 to 31 carbon atoms, the method comprising:

[0016] hydrolyzing a precursor composition having the formula $RSnX_3$, where X represents a halide atom (F, Cl, Br or I), or amido group(s), or combinations thereof wherein the hydrolysis is performed with sufficient water to effectuate the hydrolysis, wherein the

Entegris, EX1004, p. 411

hydrolysis product has individual concentrations of metals other than tin of no more than about 1 ppm by weight.

[0063] With respect to the oxo/hydroxo ligands for the metal ions, these ligands can be formed during processing through hydrolysis. In some embodiments, the hydrolysis can involve replacement of halide ligands in a basic aqueous solution or replacement of amido ligands ($-NR_1R_2$) in water with subsequent collection of precipitated hydrolysate and/or transfer to an organic solvent. In additional or alternative embodiments, hydrolysable ligands may be replaced by hydroxo ligands derived from atmospheric moisture reacting with a precursor during coating and baking. As described herein, low metal contamination synthesis approaches can be accomplished with appropriate alternative hydrolysis approaches and high purity alkyltin precursors. Three such approaches are described in the examples: utilizing a water reactive alkyltin compound and obtaining water for hydrolysis from the ambient atmosphere, or addition of a controlled amount of purified water to effectuate the hydrolysis in an organic solvent, or use of a base free from metal cation in concert with an alkyltin halide. One or more alternative ligands susceptible to hydrolysis by aqueous or non-aqueous acids or bases may be used in other embodiments, depending on process and synthetic considerations such as reactivity, ease of synthesis, toxicity, and other factors. In general, suitable hydrolysable ligands (X in $RSnX_3$) may include alkynides $RC{\equiv}C$, alkoxides RO^-, azides N_3^-, carboxylates $RCOO^-$, halides and dialkylamides.

In other words, the abstract and [0006] in Publication 2 disclose a coating solution comprising a tin-based organometallic compound represented by the formula $RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ where ($0 < x < 3$ and R is an alkyl group or cycloalkyl group having from 3 to 31 carbon atoms) used, for example, to form a resist by radiation. In Publication 2, [0015], [0016], and [0063] mention that the tin-based organometallic compound represented by the formula $RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ is formed by hydrolyzing a precursor composition having the formula $RSnX_3$ (where X represents a halide atom (F, Cl, Br or I), or amido groups (for example, $-NR_1R_2$), for example, replacing halide ligands or amido ligands ($-NR_1R_2$) with a subsequent collection of precipitated hydrolysate and/or transfer to an organic solvent. These paragraphs also mention that low metal contamination synthesis approaches require high purity alkyltin precursors (that is, a compound having the chemical formula $RSnX_3$ where X is a halide ligand or an amido ligand).

Example 7 below specifically describes an experiment in which a monoalkyltintriamide compound ($RSnX_3$, where X is an amide group such as $-NR_1R_2$) from the corresponding monoalkyltintrihalide ($RSnX_3$, where X represents a halide atom).

Example 7

Preparation of an Iso-Propyltin Hydroxide Oxide Hydrolysate Via an Iso-Propyl Tris(dimethylamido)tin Precursor

[0150] A water-reactive precursor, isopropyl tris(dimethylamido)tin, ($i\text{-}PrSn(NMe_2)_3$), was synthesized under inert atmosphere and subsequently hydrolysed by two methods using 1) atmospheric moisture and 2) liquid H_2O, to form an $i\text{-}PrSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ hydrolysate.

[0151] Under argon, a 1 L Schlenk-adapted round bottom flask was charged with $LiNMe_2$ (81.75 g, 1.6 mol, Sigma-Aldrich) and anhydrous hexanes (700 mL, Sigma-Aldrich) to form a slurry. A large stir bar was added and the vessel sealed. An addition funnel under positive argon pressure was charged with $i\text{-}PrSnCl_3$, (134.3 g, 0.5 mol, Gelest) via syringe and attached to the reaction flask. The flask was cooled to -78°C and the $i\text{-}PrSnCl_3$ added dropwise over a period of 2 hours. The reaction was allowed to come to room temperature

Entegris, EX1004, p. 412

overnight while stirring, and the solid precipitates allowed to settle. After settling, the reaction solution was filtered under positive argon pressure through an in-line cannula filter. The solvent was removed under vacuum and the residue distilled under reduced pressure (50-52°C, 1.4 mmHg) to give a pale yellow liquid (110 g, 75% yield). ^{1}H and ^{119}Sn NMR spectra of the distillate in a C_6D_6 solvent collected on a Bruker DPX-400 (400 MHz, BBO probe) spectrometer are shown in FIGS. 22 and 23, respectively. Observed <1>H resonances, as shown in FIG. 22, (s, 2.82 ppm, $-N(CH_3)_2$; d 1.26 ppm, $-CH_3$; m, 1.60 ppm, -CH) match the predicted spectra for $^{i}PrSn(NMe_2)_3$. The primary ^{119}Sn resonance, as shown in FIG. 23, at -65.4 ppm is consistent with a major product with a single tin environment, with a chemical shift comparable to reported monoalkyltin amido compounds.

In other words, Example 7 in Publication 2 mentions that a liquid composition containing primarily i-$PrSn(NMe_2)_3$ compounds was obtained by reacting i-$PrSnCl_3$ with $LiNMe_2$. i-Pr represents an isopropyl group and Me represents a methyl group. Both isopropyl groups and methyl groups correspond to hydrocarbyl groups.

Also, in Example 1 of Publication 2 below, t-butyltris(diethylamido)tin t-BuSn $NEt_2)_3$ is used for hydrolysis. Both t-butyl and ethyl groups correspond to hydrocarbyl groups.

Example 1

Hydrolysate of t-$BuSn(NEt_2)_3$

[0124] This example describes the preparation of a hydrolysate precursor solution from t-butyl tris(diethylamido)tin.

[0125] A hydrolysate oxide hydroxide product with the nominal formula t-$BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$, (where $0 > x < 3$) (1) was prepared from t-butyl tris(diethylamido)tin (2), which was synthesized according to the method reported in Hanssgen, D.; Puff, H.; Beckerman, N. Journal of Organometallic Chemistry, 293, 1985, 191-195, which is incorporated herein by reference. A gas-tight syringe was used to steadily (~125 µL/s) add 4.4 g of t-butyl tris(diethylamido)tin to 150 mL of DI H_2O (18 MΩ), forming an immediate precipitate that was allowed to stand for 5 minutes. The resulting slurry was stirred for 30 minutes and then suction filtered through no. 1 filter paper (Whatman). The resulting solid was rinsed 3 times with 50 mL portions of DI H_2O. Solids retained after filtration and rinsing were dried under vacuum (~5 torr) for 8 h at room temperature to yield 1.9 g of powdered solid of hydrolysate 1.

Therefore, the following invention is disclosed in Publication 2.

[Cited Invention 2]

A high purity liquid composition comprising a monoalkyltin triamide compound represented by the chemical formula $RSn(NR'_2)_3$,
wherein the monoalkyltin triamide compound can be prepared from the corresponding monoalkyltin trihalide, and
in the formula,
R is a hydrocarbyl group such as an isopropyl group or a t-butyl group, and
R' is a hydrocarbyl group such as a methyl group or an ethyl group.

(2) Comparison of Invention Aspect 1 and Cited Invention 2

Entegris, EX1004, p. 413

The points of similarity between Cited Invention 2 and Invention Aspect 1 are a high purity liquid composition comprising a monoalkyltin triamide compound represented by the chemical formula $RSn(NR'_2)_3$, wherein in the formula, R is a hydrocarbyl group such as an isopropyl group and a t-butyl group, and R' is a hydrocarbyl group such as a methyl group and an ethyl group. The following is a point of difference.

Point of Difference 1: Unlike Invention Aspect 1, it is not clear whether Cited Invention 2 contains no more than 0.5 mol% dialkyltin compounds relative to the total tin amount as impurities.

However, as explained in detail below, Point of Difference 1 could be easily devised by a person skilled in the art.

Publication 1 discloses a high purity monoalkyltin compound containing minor quantities of di- and/or trialkyltin compounds, represented by formula $RSn(T)_3$ (where R is linear, branched or cyclic C1-C20 alkyl and T is a ligand) (Abstract, [0013]).

Also, Example 1 in Publication 1 describes the preparation of a high purity monoalkyltin trihalide that can be used to prepare a high-purity monoalkyltin compound. In other words, Example 1 in Publication 1 incudes a high purity monoalkyltin trihalide. It also mentions that the compound is obtained by fractional distillation. Specifically, the distillate in Example 1 contains 99.3 wt% monooctyltin trihalide, 0.5 wt% dioctyltin dihalide, and 0.2 wt% tin tetrachloride. (As shown in [0013] to [0016], the purity of the monoalkyltin compounds, dialkyltin compounds, and trialkyltin compounds in Publication 1 are represented in terms of "wt%".) The following is the composition of the distillates in terms of mol%.

	Mw	Wt%	Mol%
Mono-octyltin trichloride	338.3	99.3	99.33
Di-octyltin dichloride	416.1	0.5	0.41
Tin tetrachloride	260.5	0.2	0.26

When the 0.5 wt% of di-octyltin dichloride (dialkyltin dihalide) in the table is converted to mol%, 0.41 mol% is obtained.

In Example 3 of Publication 1, re-distillation of the mono-octyltin trichloride obtained in Example 1 produces a distillate containing mono-octyltin trichloride with 99.7 wt% purity and a small quantity of di-octyltin dichloride at 0.03 wt%. Note that because Example 3 is related to the re-distillation of the product in Example 1, the balance is assumed to be 0.27 wt% tin tetrachloride. When the composition of the distillate obtained in Example 3 is converted to mol%, the following is obtained.

	Mw	Wt%	Mol%
Mono-octyltin trichloride	338.3	99.7	99.63
Di-octyltin dichloride	416.1	0.03	0.02
$SnCl_4$	260.5	0.27	0.35

Publication 1 has already described the preparation of a mixture containing a high purity monoalkyltin trihalide $RSn(Hal)_3$ and less than 0.5 mol% dialkyltin compounds (in which a very low amount of 0.02 mol% is attainable by distillation).

In other words, a person skilled in the art could easily use the mixture of high purity monoalkyltin trihalide $RSn(Hal)_3$ and less than 0.5 mol% dialkyltin compounds disclosed in

Entegris, EX1004, p. 414

Publication 1 in a method disclosed in Publication 2 (such as the one in Example 7 of Publication 2) to prepare a high purity liquid composition containing a monoalkyltin triamide compound as a precursor for forming an organometallic coating, and because the amount of dialkyltin compounds in the corresponding feed stock is 0.5 mol% or less, a person skilled in the art can assume that the amount of dialkyltin compounds in the resulting liquid composition would be 0.5 mol% or less.

Therefore, Point of Difference 1 could be easily devised by a person skilled in the art. Thus, Invention Aspect 1 lacks an inventive step.

(3) Invention Aspects 2 and 3

Invention Aspect 2 specifies that R in chemical formula $RSn(NR'_2)_3$ is a branched alkyl ligand represented by $R^1R^2R^3C$- (where R^1 and R^2 are independently an alkyl group having from 1 to 10 carbon atoms, and R^3 is hydrogen or an alkyl group having from 1 to 10 carbon atoms).

Invention Aspect 3 specifies an embodiment in which R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl ($(CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_2(CH_3)_2C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)CH$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl.

As mentioned in (2) above, isopropyltris(dimethylamido)tin i-$PrSn(Nme_2)_3$ is obtained in Example 7 of Publication 2, that is, an isopropyl group is disclosed as R.

As a result, Invention Aspects 2 and 3 could be easily devised from Publications 1 and 2.

(4) Invention Aspect 4

Invention Aspect 4 specifies that R' in chemical formula $RSn(NR'_2)_3$ comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, or t-butyl group.

As mentioned in (2) above, isopropyltris(dimethylamido)tin i-$PrSn(Nme_2)_3$ is obtained in Example 7 of Publication 2, that is, a methyl group is disclosed as R'.

Therefore, Invention Aspect 4 could be easily devised from Publications 1 and 2.

(5) Invention Aspect 5

Invention Aspect 5 specifies that R' in chemical formula $RSn(NR'_2)_3$ comprises a t-amyl group.

As mentioned in (4) above, a methyl group is disclosed as R' in Example 7 of Publication 2. Making the methyl group and amyl group is not particularly difficult and is within the ordinary range of creativity of those skilled in the art.

Therefore, Invention Aspect 5 could be easily devised from Publications 1 and 2.

(6) Invention Aspect 6

Invention Aspect 6 specifies that the composition is substantially free of dialkyltin compounds, which are measured at a detection limit of about 0.1 mol%.

Entegris, EX1004, p. 415

The Prior Art and Technical Problem section of Publication 1 ([0009]) mentions reducing the dialkyltin compounds to a low level as a technical problem, and the Detailed Description of the Invention section mentions that a composition is provided that contains at least 99.999 wt% monoalkyltin compound ([0012]-[0013]) and a low concentration of at least one dialkyltin compound at 0.001 wt% ([0014]). Referring to the table in (2) above, when 0.001 wt% is converted to moles, the amount is about 0.001 mol%. Therefore, it would be easy to devise a high purity monoalkyltin triamide compound that is substantially free of dialkyltin compounds from Publication 1.

Also, as mentioned in (2) above, Example 3 in Publication 1 discloses a distillate containing mono-octyltin trichloride with 99.7% purity and a small quantity of di-octyltin dichloride at 0.03%. When the composition of the distillate obtained in Example 3 is converted to mol%, the following is obtained.

	Mw	Wt%	Mol%
Mono-octyltin trichloride	338.3	99.7	99.63
Di-octyltin dichloride	416.1	0.03	0.02
$SnCl_4$	260.5	0.27	0.35

Publication 1 has already described the preparation of a mixture containing a high purity monoalkyltin trihalide $RSn(Hal)_3$ and less than 0.1 mol% dialkyltin compounds. In other words, a person skilled in the art could easily use the mixture of high purity monoalkyltin trihalide $RSn(Hal)_3$ and less that 0.1 mol% dialkyltin compounds disclosed in Publication 1 in a method disclosed in Publication 2 to prepare a high purity liquid composition containing a monoalkyltin triamide compound as a precursor for forming an organometallic coating, and because the amount of dialkyltin compounds in the corresponding feed stock is 0.1 mol% or less, a person skilled in the art can assume that the amount of dialkyltin compounds in the resulting liquid composition would be 0.1 mol% or less.

Therefore, Invention Aspect 6 could be easily devised from the perspective of Example 3 in Publication 1.

Thus, Invention Aspect 6 lacks an inventive step.

(7) Invention Aspect 7

Invention Aspect 7 relates to a solution containing a high purity liquid composition according to Invention Aspect 1 and an organic solvent.

The following passage appears in Publication 1.

[0098] One or more stabilizing composition(s) of the present invention may be added to polymers or copolymers according to any procedure known in the art, and, by way of non limiting examples: as an emulsion or dispersion (e.g. in the form of a paste-like mixture), as a dry mix in the course of the mixing of additional stabilizers and/or polymer mixtures and/or additives, by direct addition to the processing apparatus (e.g. calendars, mixers, compounders, extruders and the like), or as a solution or melt or as flakes or pellets in dust-free form as a one-pack product.

In other words, Publication 1 mentions use of the composition in an emulsified form, dispersed form, and solution form, and organic solvents are commonly used to obtain these forms.

Entegris, EX1004, p. 416

The following passage appears in Example 7 of Publication 2.

[0153] A gas-tight syringe was used to add 23.4 g (79.6 mmol) of i-propyl tris(dimethylamido)tin, (i-PrSn(NMe_2)$_3$) to 150 mL of n-hexanes (HPLC Grade, >99.5% Hexanes, >95% n-Hexane), forming an opaque suspension that was stirred for 5 minutes in air, then poured in equal volumes into six 150 mm diameter petri dishes. The suspensions were allowed to react with atmospheric moisture while the solvent evaporated in air for 1.5 hours, leaving a crude solid that was collected, combined, and dried under vacuum for 15 hours to yield 15.8 g of solid hydrolysate (compound 3, Example 2). Elemental analyses (UC Berkeley Microanalytical Facility) of a hydrolysate powder prepared by the same procedure returned a composition of 18.91% C, 4.24% H, and 0.51% N (mass), consistent with substantial hydrolysis of dimethylamido ligands and evaporation of the resultant alkyl amine. The results are consistent with calculated values for $C_3H_8O_2Sn$: 18.50% C, 4.14% H, 0.00% N, and 60.94% Sn, mass). Thermogravimetric analysis (FIG. 24) of the same sample in dry air is indicative of a Sn composition of 60% (mass) based on the residual weight at 500°C. (75.9%) assuming complete decomposition to SnO_2. The mass spectral analysis of the same decomposition (FIG. 25) indicates the presence of -C_3H_6. Taken together, these results agree with an empirical composition of i-PrSn$SnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ where $x \approx 1$, and the possible presence of a small amount of residual dimethyl amido.

In other words, Example 7 in Publication 2 discloses a solution containing isopropyltridimethylamide tin and n-hexane. N-Hexane is an organic solvent.

Therefore, Invention Aspect 7 could be easily devised from Publications 1 and 2.

(8) Invention Aspect 8

Invention Aspect 8 relates to the solution according to Invention Aspect 7 having a concentration from about 0.005 M to about 0.5 M, wherein the solvent comprises an alcohol.

However, alcohols are commonly used organic solvents. Therefore, a person skilled in the art could easily prepare a solution containing monoalkyltin trialkoxide Rsn(NR'_2)$_3$ and an alcohol serving as the organic solvent.

Also, a person skilled in the art could easily adjust the monoalkyltin trialkoxide Rsn(NR'_2)$_3$ concentration to "about 0.005 M to about 0.5 M."

In addition, the following passage appears in Publication 2.

1. A coating solution comprising an organic solvent and a first organometallic compound represented by the formula $RsnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ where $(0 < x < 3)$ having from about 0.0025 M to about 1.5 M tin in the solution, where R is an alkyl group or cycloalkyl group with 3-31 carbon atoms, where the alkyl or cycloalkyl group is bonded to the tin at a secondary or tertiary carbon atom.

4. The coating solution of claim 1 wherein the organic solvent comprises an alcohol.

In other words, Publication 2 mentions a coating solution comprising an organic solvent and a monoalkyltin compound in which the concentration of the monoalkyltin compound is from 0.0025 M to 1.5 M. It also mentions use of an alcohol as an organic solvent. Referring to Publication 2, a person skilled in the art would be motivated to prepare a solution containing

$RSn(NR'_2)_3$ and an alcohol organic solution, and to adjust the concentration of the $RSn(NR'_2)_3$ if necessary.

Therefore, Invention Aspect 8 could be easily devised from Publications 1 and 2.

(9) Invention Aspect 9

Invention Aspect 9 specifies that R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl ($(CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_3(CH_3)_2C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)CH$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl, and R' comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, t-butyl group, or t-amyl group in the solution according t Invention Aspects 7 and 8.

The groups listed under R in Invention Aspect 9 are the groups listed in claim 3. Also, the groups listed under R' in Invention Aspect 9 are the groups listed in claims 4 and 5.

Therefore, for the same reasons mentioned in (3) to (5), it would be easy to adopt these groups as R and R' based on Publications 1 and 2.

Therefore, Invention Aspect 9 could be easily devised from Publications 1 and 2.

4. Clarity

(1) Invention Aspects 1 to 10 relate to a "high purity liquid composition" or a solution containing a "high purity liquid composition."

However, the expression "high purity" is unclear. This is defined relative to the total tin amount, but it is unclear what is covered by the total tin amount. Specifically, it is unclear whether compounds other than monoalkyltintriamide compounds and dialkyltin compounds are included in the total tin amount, and it is unclear what compounds these would be if included.

Also, it is unclear whether high purity means the amount of dialkyltin compounds, which are regarded as impurities, is low, or the amount of the other compounds is high. Also, the percentages (%) are unknown.

These points are not mentioned in the specification. As a result, the scope for "high purity liquid compositions" and solutions containing a "high purity liquid composition" are unclear in Invention Aspects 1 to 10.

Therefore, Invention Aspects 1 to 10 are not patentable under the provisions of Article 36 (6) (2) of the Patent Act.

(2) Claim 1 specifies that the high purity liquid composition "contains no more than 0.5 mol% dialkyltin compounds."

However, the definitions and measurement methods used to distinguish between dialkyltin compounds that are impurities and dialkyltin compounds that are not impurities are unclear. Therefore, the scope of the invention according to claim 1 is unclear.

The same applies to claims 2 to 10, which cite claim 1.

Entegris, EX1004, p. 418

Therefore, Invention Aspects 1 to 10 are not clear and thus not patentable under the provisions of Article 36 (6) (2) of the Patent Act.

5. Conclusion

As mentioned above, in the invention according to the Present Patent Application, the invention according to at least claims 1 to 9 is not patentable under the provisions of Article 29 (2) of the Patent Act and Article 36 (6) (2) of the Same Act, and the invention according to claim 10 is not patentable under the provisions of Article 36 (6) (2) of the Same Act. Therefore, we believe the Present Patent Application should be rejected.

End

Entegris, EX1004, p. 419

【書類名】　刊行物等提出書
【提出日】　令和 4年11月29日
【あて先】　特許庁長官　殿
【事件の表示】
　【出願番号】　特願2020-554212
【提出者】
　【住所又は居所】　省略
　【氏名又は名称】　省略
【提出する刊行物等】　（刊行物１）ＵＳ２０１１／０１６６２６８　Ａ１（Ｊ－Ｐｌａｔ Ｐａｔで閲覧可能なため提出を省略する）　（刊行物２）ＵＳ２０１６／０１１６８３９　Ａ１（同上により省略）
【提出の理由】

【物件名】　提出の理由

12202210017

【添付書類】

【書類名】　刊行物等提出書
【提出日】　令和４年 11 月 29 日
【あて先】　特許庁長官　殿
【事件の表示】
【出願番号】　特願 2020-554212
【提出者】
【住所又は居所】　省略
【氏名又は名称】　省略

特許庁 4.11.29 出願課 窓口

【提出する刊行物等】
（刊行物１）US2011/0166268 A1（J-PlatPat で閲覧可能なため提出を省略する）
（刊行物２）US2016/0116839 A1（同上により省略）
【提出の理由】
１．理由の要約

特願 2020-554212 号（以下「本件特許出願」という。）に係る発明のうち、少なくとも請求項１～９に係る発明は、特許法２９条２項（進歩性）、および同法３６条６項２号（明確性）の規定により、請求項１０に係る発明は同法３６条６項２号（明確性）の規定により、特許を受けることができないものである。

よって、本件特許出願は、特許法施行規則第１３条の２第２号および３号に該当するから、その旨の情報を提供する。

２．本件特許出願

本件特許出願には、令和４年１１月１７日付手続補正書の特許請求の範囲に記載されたとおり、次の請求項１～１０に記載の発明が含まれる（以下、それぞれ「本件発明１」～「本件発明１０」という）。

【請求項１】
化学式ＲＳｎ（ＮＲ'２）３によって表されるモノアルキルスズトリアミド化合物と、
全スズ量に対して、不純物として０．５モル%以下のジアルキルスズ化合物とを含む高純度液体組成物であって、式中、
Ｒが、１～３１個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、及び
Ｒ'が、１～１０個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である、高純度液体組成物。
【請求項２】
Ｒが、$R^1R^2R^3C-$（式中、R^1及びR^2が独立に１～１０個の炭素原子を有するアルキル基であり、R^3が水素又は１～１０個の炭素原子を有するアルキル基である）によって表される分岐アルキル配位子である、請求項１に記載の高純度液体組成物。

チェック済 齊用

Entegris, EX1004, p. 421

【請求項３】
Ｒがメチル（ＣＨ３－）、エチル（ＣＨ３ＣＨ２－）、イソプロピル（ＣＨ３ＣＨ３ＨＣ－）、ｔｅｒｔ－ブチル（（ＣＨ３）３Ｃ－）、ｔｅｒｔ－アミル（ＣＨ３ＣＨ２（ＣＨ３）２Ｃ－）、ｓｅｃ－ブチル（ＣＨ３（ＣＨ３ＣＨ２）ＣＨ－）、ネオペンチル（ＣＨ３）３ＣＣＨ２－）、シクロヘキシル、シクロペンチル、シクロブチル、又はシクロプロピルを含む、請求項１に記載の高純度液体組成物。
【請求項４】
Ｒ'がメチル基、エチル基、イソプロピル基、又はｔ－ブチル基を含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の高純度液体組成物。
【請求項５】
Ｒ'がｔ－アミル基を含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の高純度液体組成物。
【請求項６】
約０．１モル％の検出下限で測定されたジアルキルスズ化合物を実質的に含まない、請求項１～５のいずれか一項に記載の高純度液体組成物。
【請求項７】
請求項１に記載の高純度液体組成物と、有機溶媒とを含む溶液。
【請求項８】
約０．００５Ｍ～約０．５Ｍの濃度のモノアルキルスズトリアミド化合物を有する請求項７に記載の溶液であって、前記溶媒がアルコールを含む、溶液。
【請求項９】
Ｒがメチル（ＣＨ３－）、エチル（ＣＨ３ＣＨ２－）、イソプロピル（ＣＨ３ＣＨ３ＨＣ－）、ｔｅｒｔ－ブチル（（ＣＨ３）３Ｃ－）、ｔｅｒｔ－アミル（ＣＨ３ＣＨ３（ＣＨ３）２Ｃ－）、ｓｅｃ－ブチル（ＣＨ３（ＣＨ３ＣＨ２）ＣＨ－）、ネオペンチル（ＣＨ３）３ＣＣＨ２－）、シクロヘキシル、シクロペンチル、シクロブチル、又はシクロプロピルを含み、Ｒ'がメチル基、エチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基、又はｔ－アミル基を含む、請求項７又は請求項８に記載の溶液。
【請求項１０】
ジアルキルスズの汚染が少ないモノアルキルスズトリアルコキシド化合物を選択的に形成するための方法であって、
請求項１～６のいずれかに記載の組成物を式ＨＯＲ''によって表されるアルコールと有機溶媒中で反応させてＲＳｎ（ＯＲ''）３（式中、Ｒ''が独立に、１～１０個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である）を形成して、スズの全量に対して０．５モル％以下のジアルキルスズ化合物を有する生成物組成物を形成する工程を含む方法。

上記の請求項１～１０のうち、独立請求項は請求項１である。請求項１は、所定のモノアルキルスズトリアミド化合物と、全スズ量に対して、不純物として０．５モル％以下のジアルキルスズ化合物とを含む高純度液体組成物を規定する。

本件発明１は、ポリアルキルスズ副生成物が少ない、モノアルキルスズ組成物であり、望ましいパターニング材料の合成のための前駆体として有用であり得る（【００１２】参照）。

Entegris, EX1004, p. 422

３．進歩性欠如（29 条 2 項）

高純度液体組成物関連発明に関する本件発明１～９は、刊行物２を主引例とし、刊行物１を副引例とする組合せに対し進歩性を有さない。以下にその理由を記載する。

なお、刊行物１は、2021 年 12 月 14 日付拒絶理由通知において引用文献１として挙げられた文献である。

（１）刊行物２に記載の発明について

刊行物２は、モノアルキルスズ化合物に関する文献である。刊行物２には、以下の記載が存在する。

(57) **ABSTRACT**

Organometallic radiation resist compositions are described based on tin ions with alkyl ligands. Some of the compositions have branched alkyl ligands to provide for improved patterning contrast while maintaining a high degree of solution stability. Blends of compounds with distinct alkyl ligands can provide further improvement in the patterning. High resolution patterning with a half-pitch of no more than 25 nm can be achieved with a line width roughness of no more than about 4.5 nm. Synthesis techniques have been developed that allow for the formation of alkyl tin oxide hydroxide compositions with very low metal contamination.

[0002] The invention relates to radiation-based methods for the performance of patterning materials using an organometallic coating composition. The invention further relates to precursor solutions that can be deposited to form organometallic coatings that can be patterned with very high resolution with radiation and to the coated substrates and coatings formed with the precursor solutions before and after patterning.

[0006] In a first aspect, the invention pertains to a coating solution comprising an organic solvent and a first organometallic compound represented by the formula $RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ where $(0<x<3)$ with from about 0.0025M to about 1.5M tin in the solution, where R is an alkyl group or cycloalkyl group with 3-31 carbon atoms, where the alkyl or cycloalkyl group is bonded to the tin at a secondary or tertiary carbon atom.

Entegris, EX1004, p. 423

[0015] Additionally, the invention pertains to a method for synthesizing a compound represented by the formula $RSnOOH$ or $RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ $(0<x<3)$, where R is an alkyl or cycloalkyl moiety having from 1 to 31 carbon atoms, the method comprising:

[0016] hydrolyzing a precursor composition having the formula $RSnX_3$, where X represents a halide atom (F, Cl, Br or I), or amido group(s), or combinations thereof wherein the hydrolysis is performed with sufficient water to effectuate the hydrolysis, wherein the hydrolysis product has individual concentrations of metals other than tin of no more than about 1 ppm by weight.

[0063] With respect to the oxo/hydroxo ligands for the metal ions, these ligands can be formed during processing through hydrolysis. In some embodiments, the hydrolysis can involve replacement of halide ligands in a basic aqueous solution or replacement of amido ligands ($—NR_1R_2$) in water with subsequent collection of precipitated hydrolysate and/or transfer to an organic solvent. In additional or alternative embodiments, hydrolysable ligands may be replaced by hydroxo ligands derived from atmospheric moisture reacting with a precursor during coating and baking. As described herein, low metal contamination synthesis approaches can be accomplished with appropriate alternative hydrolysis approaches and high-purity alkyltin precursors. Three such approaches are described in the examples: utilizing a water reactive alkyltin compound and obtaining water for hydrolysis from the ambient atmosphere, or addition of a controlled amount of purified water to effectuate the hydrolysis in an organic solvent, or use of a base free from metal cation in concert with an alkyltin halide. One or more alternative ligands susceptible to hydrolysis by aqueous or non-aqueous acids or bases may be used in other embodiments, depending on process and synthetic considerations such as reactivity, ease of synthesis, toxicity, and other factors. In general, suitable hydrolysable ligands (X in $RSnX_3$) may include alkynides $RC≡C^-$, alkoxides RO^-, azides N_3^-, carboxylates $RCOO^-$, halides and dialkylamides.

すなわち、刊行物２のAbstractと[0006]には、放射線によるレジストの形成などに用いられる、式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、$0<x<3$、Rは、Ｃ３～３１のアルキル基またはシクロアルキル基である。）で表されるスズ系の有機金属化合物を含むコーティング液が開示されている。刊行物２の[0015]、[0016]、[0063]には、上述の式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$で表されるスズ系有機金属化合物は、式$RSnX_3$（式中、Xはハライド原子(F、Cl、Br または I)またはアミド基

Entegris, EX1004, p. 424

（例：-NR_1R_2）を表す）を有する前駆体組成物を加水分解することによって、たとえば、ハライド配位子またはアミド配位子（－ＮＲ１Ｒ２）の置換と、それに続く、沈殿した加水分解物の回収および／または有機溶媒への移動によって形成され得たものである旨、並びに、低金属汚染合成手法の達成のために、高純度のアルキルスズ前駆体（すなわち、Ｘがハライド配位子またはアミド配位子である上述の式「$RSnX_3$」を有する化合物）が必要である旨が開示されている。

以下に示す実施例７では、この加水分解に用いられる、モノアルキルスズトリアミド化合物（ＲＳｎＸ３、Ｘはアミド基、例えば－ＮＲ１Ｒ２）を、対応するモノアルキルスズトリハライド（ＲＳｎＸ３、Ｘはハライド原子を表す）から合成する実験が具体的に開示されている。

Example 7

Preparation of an Iso-Propyltin Hydroxide Oxide Hydrolysate Via an Iso-Propyl Tris(dimethylamido)tin Precursor

[0150] A water-reactive precursor, isopropyl tris(dimethylamido)tin, (i-PrSn(NMe_2)$_3$), was synthesized under inert atmosphere and subsequently hydrolysed by two methods using 1) atmospheric moisture and 2) liquid H_2O, to form an i-$PrSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ hydrolysate.

[0151] Under argon, a 1 L Schlenk-adapted round bottom flask was charged with $LiNMe_2$ (81.75 g, 1.6 mol, Sigma-Aldrich) and anhydrous hexanes (700 mL, Sigma-Aldrich) to form a slurry. A large stir bar was added and the vessel sealed. An addition funnel under positive argon pressure was charged with i-$PrSnCl_3$, (134.3 g, 0.5 mol, Gelest) via syringe and attached to the reaction flask. The flask was cooled to −78° C. and the i-$PrSnCl_3$ added dropwise over a period of 2 hours. The reaction was allowed to come to room temperature overnight while stirring, and the solid precipitates allowed to settle. After settling, the reaction solution was filtered under positive argon pressure through an in-line cannula filter. The solvent was removed under vacuum and the residue distilled under reduced pressure (50-52° C., 1.4 mmHg) to give a pale yellow liquid (110 g, 75% yield). ^1H and ^{119}Sn NMR spectra of the distillate in a C_6D_6 solvent collected on a Bruker DPX-400 (400 MHz, BBO probe) spectrometer are shown in FIGS. **22** and **23**, respectively. Observed ^1H resonances, as shown in FIG. **22**, (s, 2.82 ppm, —$N(CH_3)_2$; d 1.26 ppm, —CH_3; m, 1.60 ppm, —CH) match the predicted spectra for i-PrSn(NMe_2)$_3$. The primary ^{119}Sn resonance, as shown in FIG. **23**, at −65.4 ppm is consistent with a major product with a single tin environment, with a chemical shift comparable to reported monoalkyltin amido compounds.

Entegris, EX1004, p. 425

すなわち、刊行物２の実施例７には、i-$PrSnCl_3$ と $LiNMe_2$ とを反応させて i-$PrSn(NMe_2)_3$ 化合物を主に含む液体組成物を得た旨が開示されている。i-Pr はイソプロピル基を表し、Me はメチル基を表す。イソプロピル基もメチル基も、ヒドロカルビル基に該当する。

さらに、以下に示す刊行物２の実施例１では、t-ブチルトリス（ジエチルアミド）スズｔ－ＢｕＳｎ（ＮＥｔ$_2$）$_3$が加水分解に用いられている。t-ブチル基もエチル基も、ヒドロカルビル基に該当する。

Example 1

Hydrolysate of t-$BuSn(NEt_2)_3$

[0124] This example describes the preparation of a hydrolysate precursor solution from t-butyl tris(diethylamido)tin.

[0125] A hydrolysate oxide hydroxide product with the nominal formula t-$BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$, (where 0>x<3) (1) was prepared from t-butyl tris(diethylamido)tin (2), which was synthesized according to the method reported in Hanssgen, D.; Puff, H.; Beckerman, N. *Journal of Organometallic Chemistry*, 293, 1985, 191-195, which is incorporated herein by reference. A gas-tight syringe was used to steadily (~125 µL/s) add 4.4 g of t-butyl tris(diethylamido)tin to 150 mL of DI H_2O (18MΩ), forming an immediate precipitate that was allowed to stand for 5 minutes. The resulting slurry was stirred for 30 minutes and then suction filtered through no. 1 filter paper (Whatman). The resulting solid was rinsed 3 times with 50-mL portions of DI H_2O. Solids retained after filtration and rinsing were dried under vacuum (~5 torr) for 8 h at room temperature to yield 1.9 g of powdered solid of hydrolysate 1.

したがって、刊行物２には、以下の発明が開示されている。

【引用発明２】

化学式ＲＳｎ（ＮＲ’$_2$）$_3$によって表されるモノアルキルスズトリアミド化合物を含む高純度液体組成物であって、

前記モノアルキルスズトリアミド化合物は、対応するモノアルキルスズトリハライドから調製され得るものであり、

式中、

Entegris, EX1004, p. 426

Ｒが、イソプロピル基、ｔ－ブチル基などのヒドロカルビル基である、及び
Ｒ’が、メチル基、エチル基などのヒドロカルビル基である、
高純度液体組成物。

（２）本件発明１と引用発明２との対比

引用発明２は、化学式ＲＳｎ（ＮＲ’$_2$）$_3$によって表されるモノアルキルスズトリアミド化合物を含む高純度液体組成物であって、式中、Ｒが、イソプロピル基、ｔ－ブチル基などのヒドロカルビル基である、及びR’が、メチル基、エチル基などのヒドロカルビル基である、高純度液体組成物という点で本件発明１と共通し、以下の点で相違する。

相違点１：引用発明２では、本件発明１のように不純物として０．５モル％以下のジアルキルスズ化合物を含んでいることが明記されていない点。

しかしながら、以下で詳述するとおり、上記相違点１は当業者が容易に想到しうる事項にすぎない。

刊行物１は、少量のジおよび／またはトリアルキルスズ化合物を含む、式ＲＳｎ（Ｔ）$_3$（Ｒは直鎖状、分枝鎖状または環状のＣ１～Ｃ２０アルキルであり、Ｔは配位子である）で表される高純度のモノアルキルスズ化合物を開示している（Abstract、[0013]）。

さらに、刊行物１の実施例１には、高純度モノアルキルスズ化合物の調製に使用できる、高純度のモノアルキルスズトリハライドの調製が開示されている。すなわち、刊行物１の実施例１は、高純度のモノアルキルスズトリハライドを含む混合物が分留によって得られることを開示している。具体的には、実施例１の蒸留物は、モノオクチルスズトリハライド 99.3wt%、ジオクチルスズジハライド 0.5wt%、及びスズテトラクロライド 0.2wt%を含む（段落[0013]～[0016]に示すように、刊行物１においてモノアルキルスズ化合物、ジアルキルスズ化合物及びトリアルキルスズ化合物の純度は "wt%" で表されている。）。この蒸留物の組成をmol%で示すと次のようになる。

	Mw	Wt%	Mol%
Mono-octyltin trichloride	338.3	99.3	99.33

Entegris, EX1004, p. 427

Di-octyltin dichloride	416.1	0.5	0.41
Tin tetrachloride	260.5	0.2	0.26

上記表において、ジオクチルスズジクロライド(ジアルキルスズジハライド)の0.5wt%は、mol%に換算すると0.41mol%である。

さらに、刊行物1の実施例3は、実施例1で得られたモノオクチルスズトリクロライドを再蒸留し、0.03wt%のジオクチルスズジクロライドと純度99.7wt%のモノオクチルスズトリクロライドを含む蒸留物を製造したことを開示している。なお、実施例3は、実施例1の生成物の再蒸留に関するものであることから、残りは四塩化スズ0.27wt%であると推察される。実施例3で得られた蒸留物の組成をmol%に換算すると、次のようになる。

	Molecular weight	wt%	mol%
monooctyltin trichloride	338.3	99.7	99.63
dioctyltin dichloride	416.1	0.03	0.02
$SnCl_4$	260.5	0.27	0.35

以上より、刊行物1には、高純度モノアルキルスズ化合物の調製に使用できる、高純度モノアルキルスズトリハライド $RSn(Hal)_3$ と0.5mol%以下のジアルキルスズ化合物（蒸留により、0.02mol%というはるかに低い量を達成可能）とを含む混合物の調製が既に開示されている。

してみれば、刊行物2(例えば刊行物2の実施例7)に開示されている方法において、刊行物1に開示されている、モノアルキルスズトリハライド $RSn(Hal)_3$ を高純度で含み且つ0.5mol%以下のジアルキルスズ化合物を含む混合物を用い、有機金属コーティングを形成するための前駆体としてモノアルキルスズトリアミド化合物を含む高純度液体組成物を調製することは当業者であれば容易に想到しうる事項である。そして、原料中の対応するジアルキルスズ化合物の含有量が0.5mol%以下であることから、得られる液体組成物においてジアルキルスズ化合物の含有量が0.5mol%以下となることは、当業者であれば推測できる。

よって、相違点1は、当業者が容易に想到しうる事項である。　したがって、本件発明1は進歩性を有さない。

Entegris, EX1004, p. 428

（３）本件発明２および３について

本件発明２は、化学式ＲＳｎ（ＮＲ’$_2$）$_3$におけるＲを、$R^1R^2R^3C$－（式中、R^1及びR^2が独立に１～１０個の炭素原子を有するアルキル基であり、R^3が水素又は１～１０個の炭素原子を有するアルキル基である）によって表される分岐アルキル配位子に特定したものである。

また、本件発明３は、Ｒを、メチル（CH_3－）、エチル（CH_3CH_2－）、イソプロピル（CH_3CH_3HC－）、ｔｅｒｔ－ブチル（$(CH_3)_3C$－）、ｔｅｒｔ－アミル（$CH_3CH_2(CH_3)_2C$－）、ｓｅｃ－ブチル（$CH_3(CH_3CH_2)CH$－）、ネオペンチル（$(CH_3)_3CCH_2$－）、シクロヘキシル、シクロペンチル、シクロブチル、又はシクロプロピルを含む態様に特定したものである。

前記（２）で述べたとおり、刊行物２の実施例７では、イソプロピルトリス（ジメチルアミド）スズｉ－ＰｒＳｎ（NMe_2）$_3$が得られており、すなわち、Ｒとしてイソプロピル基が開示されている。

そのため、本件発明２および３はいずれも刊行物１，２から容易に想到しうる。

（４）本件発明４について

本件発明４は、化学式ＲＳｎ（ＮＲ’$_2$）$_3$におけるＲ’を、メチル基、エチル基、イソプロピル基、又はｔ－ブチル基を含む態様に特定したものである。

前記（２）で述べたとおり、刊行物２の実施例７には、イソプロピルトリス（ジメチルアミド）スズｉ－ＰｒＳｎ（NMe_2）$_3$が開示されており、すなわち、Ｒ’としてメチル基が開示されている。

よって、本件発明４は、刊行物１，２から容易に想到しうる。

（５）本件発明５について

本件発明５は、化学式ＲＳｎ（ＮＲ’$_2$）$_3$におけるＲ’をｔ－アミル基を含む態様に特定したものである。

前記（４）で述べたとおり、刊行物２の実施例７にはＲ’としてメチル基が開示されている。メチル基をアミル基とすることは、格別困難なことではなく、当業者の通常の創作能力の発揮にすぎない。

よって、本件発明５は、刊行物１，２から容易に想到しうる。

（６）本件発明６について

Entegris, EX1004, p. 429

本件発明６は、約０．１モル％の検出下限で測定されたジアルキルスズ化合物を実質的に含まない態様に特定したものである。

刊行物１の"PRIOR ART AND TECHNICAL PROBLEM"の項([0009])には、ジアルキルスズ化合物を低レベルにすることが技術的課題として開示されており、更に"DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION"の項には、少なくとも１つのモノアルキルスズ化合物を最大 99.999wt%含み ([0012]-[0013])、且つ、少なくとも１つのジアルキルスズ化合物を 0.001wt%もの低濃度で含む([0014])組成物を提供することが記載されている。前記（２）で示した表を参照すると、0.001 重量%をモル換算した場合、おおよそ 0.001mol%であろうことが推測される。したがって、高純度モノアルキルスズトリアミド化合物を、ジアルキルスズ化合物を実質的に含まない態様とする旨は、刊行物１から容易に想到しうる。

また、前記（２）で述べたとおり、刊行物１の実施例３には、0.03wt%のジオクチルスズジクロライドと純度 99.7wt％のモノオクチルスズトリクロライドを含む蒸留物が開示されている。実施例３の蒸留物の組成を mol%に換算すると次のとおりとなる。

	Molecular weight	wt%	mol%
monooctyltin trichloride	338.3	99.7	99.63
dioctyltin dichloride	416.1	0.03	0.02
$SnCl_4$	260.5	0.27	0.35

すなわち、刊行物１には、高純度モノアルキルスズ化合物の調製に使用できる、高純度モノアルキルスズトリハライドＲＳｎ（Ｈａｌ）$_3$と０．１ｍｏｌ％以下のジアルキルスズ化合物とを含む混合物の調製が既に開示されている。してみれば、刊行物２に開示されている方法において、刊行物１に開示されている、モノアルキルスズトリハライドＲＳｎ（Ｈａｌ）$_3$を高純度で含み且つ 0.1mol%以下のジアルキルスズ化合物を含む混合物を用い、有機金属コーティングを形成するための前駆体としてモノアルキルスズトリアミド化合物を含む高純度液体組成物を調製することは当業者であれば容易に想到しうる事項である。そして、原料中の対応するジアルキルスズ化合物の含有量が 0.1mol%以下であることから、その結果得られる液体組成物においてジアルキルスズ化合物の含有量が 0.1mol%以下となることは、当業者であれば推測できる。

よって、刊行物１の実施例３の観点からも、本件発明６は容易に想到しうる。

Entegris, EX1004, p. 430

よって、本件発明６は、進歩性を有さない。

（７）本件発明７について

本件発明７は、本件発明１の高純度液体組成物と、有機溶媒とを含む溶液に関する。

刊行物１には、以下の記載がある。

[0098] One or more stabilising composition(s) of the present invention may be added to polymers or copolymers according to any procedure known in the art, and, by way of non limiting examples: as an emulsion or dispersion (e.g. in the form of a paste-like mixture), as a dry mix in the course of the mixing of additional stabilisers and/or polymer mixtures and/or additives, by direct addition to the processing apparatus (e.g. calendars, mixers, compounders, extruders and the like), or as a solution or melt or as flakes or pellets in dust-free form as a one-pack product.

すなわち、刊行物１には、組成物を乳化した状態、分散した状態、溶液の状態で使用しうる旨が開示されており、このような状態とするために有機溶媒を用いることは一般的である。

また、刊行物２の実施例７には、以下の記載がある。

Entegris, EX1004, p. 431

[0153] A gas-tight syringe was used to add 23.4 g (79.6 mmol) of i-propyl tris(dimethylamido)tin, (i-PrSn(NMe_2)$_3$) to 150 mL of n-hexanes (HPLC Grade, >99.5% Hexanes, >95% n-Hexane), forming an opaque suspension that was stirred for 5 minutes in air, then poured in equal volumes into six 150 mm diameter petri dishes. The suspensions were allowed to react with atmospheric moisture while the solvent evaporated in air for 1.5 hours, leaving a crude solid that was collected, combined, and dried under vacuum for 15 hours to yield 15.8 g of solid hydrolysate (compound 3, Example 2). Elemental analyses (UC Berkeley Microanalytical Facility) of a hydrolysate powder prepared by the same procedure returned a composition of 18.91% C, 4.24% H, and 0.51% N (mass), consistent with substantial hydrolysis of dimethylamido ligands and evaporation of the resultant alkyl amine. The results are consistent with calculated values for $C_3H_8O_2Sn$: 18.50% C, 4.14% H, 0.00% N, and 60.94% Sn, mass). Thermogravimetric analysis (FIG. **24**) of the same sample in dry air is indicative of a Sn composition of ~60% (mass) based on the residual weight at 500° C. (75.9%) assuming complete decomposition to SnO_2. The mass spectral analysis of the same decomposition (FIG. **25**) indicates the presence of —C_3H_6. Taken together, these results agree with an empirical composition of i-PrSnSn$O_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ where x~1, and the possible presence of a small amount of residual dimethyl amido.

すなわち、刊行物２の実施例７には、イソプロピルトリジメチルアミドスズとｎ－ヘキサンを含む溶液が開示されている。ｎ－ヘキサンは有機溶媒である。

よって、本件発明７は、刊行物１，２から容易に想到しうる。

（８）本件発明８について

本件発明８は、約０．００５Ｍ～約０．５Ｍの濃度のモノアルキルスズトリアミド化合物を有する本件発明７の溶液であって、前記溶媒がアルコールを含む、溶液に関する。

しかしながら、アルコールは、従来一般的な有機溶媒である。そのため、モノアルキルスズトリアミドＲＳｎ（ＮＲ’$_2$）$_3$と、有機溶媒としてアルコールとを含む溶液を調製することは、当業者が容易に想到しうるものである。

モノアルキルスズトリアミドＲＳｎ（ＮＲ’$_2$）$_3$の溶液中の濃度を「約０．００５Ｍ～約０．５Ｍ」に調整することも同様に当業者が容易に想到しうる。

Entegris, EX1004, p. 432

くわえて、刊行物２には、以下の記載がある。

1. A coating solution comprising an organic solvent and a first organometallic compound represented by the formula $RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ where (0<x<3) with from about 0.0025M to about 1.5M tin in the solution, where R is an alkyl group or cycloalkyl group with 3-31 carbon atoms, where the alkyl or cycloalkyl group is bonded to the tin at a secondary or tertiary carbon atom.

4. The coating solution of claim 1 wherein the organic solvent comprises an alcohol.

すなわち、刊行物２には、有機溶媒とモノアルキルスズ化合物とを含むコーティング液において、モノアルキルスズ化合物の濃度が０．００２５Ｍ～１．５Ｍである旨が開示されている。さらに、有機溶媒としてアルコールも開示されている。上記の刊行物２の開示に鑑みれば、当業者は、有機溶媒であるアルコールとともにＲＳｎ（ＮＲ’$_2$）$_3$を含む溶液を調製し、必要に応じてＲＳｎ（ＮＲ’$_2$）$_3$の濃度を調節することを動機付けられる。

よって、本件発明８は、刊行物１，２から容易に想到しうる。

（９）本件発明９について

本件発明９は、本件発明７，８の溶液において、Ｒをメチル（CH_3－）、エチル（CH_3CH_2－）、イソプロピル（CH_3CH_3HC－）、ｔｅｒｔ－ブチル（(CH_3)$_3$C－）、ｔｅｒｔ－アミル（CH_3CH_3（CH_3）$_2$C－）、ｓｅｃ－ブチル（CH_3（CH_3CH_2）CH－）、ネオペンチル（CH_3）$_3$CCH_2－）、シクロヘキシル、シクロペンチル、シクロブチル、又はシクロプロピルを含む態様に特定し、且つ、Ｒ’をメチル基、エチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基、又はｔ－アミル基を含む態様に特定したものである。

本件発明９でＲとして挙げられた基は、請求項３で挙げられた基である。また、本件発明９でＲ’として挙げられた基は、請求項４および５で挙げられた基である。

よって、前記（３）～（５）で述べたのと同じ理由により、ＲやＲ’をこれらの基とすることは、刊行物１，２から容易に想到し得る。

よって、本件発明９は、刊行物１，２から容易に想到しうる。

Entegris, EX1004, p. 433

4．明確性

（1）本件発明１～１０は「高純度液体組成物」または「高純度液体組成物」を含む溶液等に関する。

しかしながら、「高純度」なる表現は不明確である。すなわち、全スズ量に対してとあるが、何が全スズ量の対象となるのか不明である。具体的には、モノアルキルスズトリアミド化合物、ジアルキルスズ化合物以外の化合物が全スズ量に含まれるのか否かが不明であり、含まれる場合の化合物も不明である。

また、高純度とは不純物とされるジアルキルスズ化合物の含有量が少ないことをいうのか、他の化合物の含有量が多いことをいうのか、また、その割合（%）も不明である。

また、これらの点について明細書に記載もない。その結果、本件発明１～１０の「高純度液体組成物」または「高純度液体組成物」を含む溶液等の範囲が不明確となっている。

よって、本件発明１～１０は特許法３６条６項２号の規定により特許を受けることができないものである。

（2）請求項１には、「不純物として、０．５モル%以下のジアルキルスズ化合物を含む」と規定されている。

しかし、不純物であるジアルキルスズ化合物と、不純物ではないジアルキルスズ化合物とをどのように区別するのか、定義や測定方法などが不明確であり、そのため、請求項１に係る発明の範囲が不明確となっている。

請求項１を引用する請求項２～１０についても同様である。

よって、本件発明１～１０は明確ではなく、特許法３６条６項２号の規定により特許を受けることができないものである。

5．結論

以上に述べたとおり、本件特許出願に係る発明のうち少なくとも本件発明１～９は、特許法２９条２項、および同法３６条６項２号の規定により特許を受けることができないものであり、本件発明１０は同法３６条６項２号の規定により特許を受けることができないものである。よって、本件特許出願は、拒絶されるべきものであると思料する。

以上

Entegris, EX1004, p. 434

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Attorney Docket No.: 5063.14US01

Edson et al. Confirmation No.: 3960

Application No.: 15/950,286 Examiner: Tanisha Diggs

Filed: April 11, 2018 Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

PETITION FOR EXTENSION OF PERIOD FOR RESPONSE
UNDER 37 C.F.R. § 1.136(a)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Pursuant to 37 C.F.R. § 1.136(a), an extension of time of one (1) month (from January 27, 2023 to February 27, 2023) within which to respond to the Office Action dated October 27, 2022 is requested. The Commissioner is authorized to charge to a credit card in the amount of **$220.00** for the extension fee. The Commissioner is authorized to charge Deposit Account No. 60-1363 for any underpayments, overpayments or additionally required fees.

Respectfully submitted,

/Diane Bennett/

Diane E. Bennett, Ph.D.
Registration No. 63,240

Customer No. **62274**
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, Minnesota 55369
Telephone: (612) 315-4322

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No. 60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

February 24, 2023 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	15950286
Filing Date:	11-Apr-2018
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Filer:	Diane Elizabeth Bennett/Michelle Douglas
Attorney Docket Number:	5063.14US01

Filed as Large Entity

Filing Fees for Utility under 35 USC 111(a)

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Extension - 1 month with $0 paid	1251	1	220	220
Miscellaneous:				
		Total in USD ($)		**220**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	47584838
Application Number:	15950286
International Application Number:	
Confirmation Number:	3960
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Customer Number:	62274
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	5063.14US01
Receipt Date:	24-FEB-2023
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	14:52:03
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$220
RAM confirmation Number	E20232NE52427911
Deposit Account	
Authorized User	
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		Response.pdf	44097 44ed93ebd58e8356a0fb7d2a7f995c80a62daf2b	yes	6
	Multipart Description/PDF files in .zip description				
	Document Description		**Start**	**End**	
	Amendment/Request for Reconsideration-After Non-Final Rejection		1	1	
	Claims		2	3	
	Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment		4	6	
Warnings:					
Information:					
2	Oath or Declaration filed	DeclarationUnder37CFR1-signed.pdf	259351 99caa1b5e0b967bf22e4b4b203cf96807c9c5173	no	7
Warnings:					
Information:					
3	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	IDS_Form_SB_08a-signed.pdf	1035027 4763948fe001dfff98a28d458371ea75fecfe2e0	no	4
Warnings:					
Information:					
A U.S. Patent Number Citation or a U.S. Publication Number Citation is required in the Information Disclosure Statement (IDS) form for autoloading of data into USPTO systems. You may remove the form to add the required data in order to correct the Informational Message if you are citing U.S. References. If you chose not to include U.S. References, the image of the form will be processed and be made available within the Image File Wrapper (IFW) system. However, no data will be extracted from this form. Any additional data such as Foreign Patent Documents or Non Patent Literature will be manually reviewed and keyed into USPTO systems.					
4	Other reference-Patent/Application/ Search Documents	ThirdPartySubmission_11-29-22_trans.pdf	865434 040586428710962 5bbed26b55a31562208250d83	no	26
Warnings:					
Information:					

5	Extension of Time	ExtensionOfTime-1mo.pdf	20825 e8e58bcc888b91fa60a1b44ffaf0346489fd1f6d	no	1
Warnings:					
Information:					
6	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	38808 3bde437d325b03abd26eb51429c3cf68ca017fe6	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	2263542		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Attorney Docket No.: 5063.14US01

Edson et al. Confirmation No.: 3960

Application No.: 15/950,286 Examiner: Tanisha Diggs

Filed: April 11, 2018 Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

RESPONSE

Mail Stop Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

INTRODUCTORY COMMENTS

In response to the Office Action dated October 27, 2022, please enter the following amendments and consider the following remarks. This Response includes:

A. Listing of the Claims

B. Remarks

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No. 60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

February 24, 2023 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

LISTING OF THE CLAIMS

A detailed listing of all claims that are, or were, in the present application, irrespective of whether the claim(s) remains under examination in the application are presented below. The claims are presented in ascending order and each includes one status identifier.

1. (Previously Presented) A high purity liquid composition comprising:

a monoalkyl tin triamide compound represented by the chemical formula $RSn(NR'_2)_3$ and

no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity relative to the total tin amount,

wherein R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and

wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

2. (Original) The composition of claim 1 wherein R is a branched alkyl ligand represented by $R^1R^2R^3C$-, where R^1 and R^2 are independently an alkyl group with 1-10 carbon atoms, and R^3 is hydrogen or an alkyl group with 1-10 carbon atoms.

3. (Original) The composition of claim 1 wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl ($(CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_2(CH_3)_2C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)CH$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl.

4. (Original) The composition of claim 1 wherein R' comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, or t-butyl group.

5. (Original) The composition of claim 1 wherein R' comprises a t-amyl group.

6. (Previously Presented) The composition of claim 1 comprising essentially no dialkyltin compounds as measured with an approximate 0.1mole% detection limit.

7. (Original) A solution comprising the composition of claim 1 and an organic solvent.

Entegris, EX1004, p. 442

8. (Original) The solution of claim 7 having a concentration from about 0.005M to about 0.5M and wherein the solvent comprises an alcohol.

9. (Original) The solution of claim 7 wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl ($(CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_3(CH_3)_2C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)CH$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl, and wherein R' comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, t-butyl group, or t-amyl group.

10. (Cancelled)

11. (Withdrawn) A method to selectively form a monoalkyltin trialkoxide compound with low dialkyl tin contamination, the method comprising,

reacting the composition of claim 1 with an alcohol represented by the formula HOR" in an organic solvent to form $RSn(OR")_3$, wherein R" is independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms to form a product composition, wherein the product composition has no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity relative to the total amount of tin.

12-16. (Cancelled)

Entegris, EX1004, p. 443

REMARKS

Claims 1-9 and 11 are pending. No new matter is introduced.

Phone Interview Summary

Applicant thanks the Examiner for the courtesy extended to their undersigned representative and Dr. Peter Dardi, another of Applicant's representatives familiar with the technology, in a phone interview on February 17, 2023. During the phone interview, the attached Declaration was discussed in light of the asserted deficiency of the Declaration filed on September 16, 2022 (hereinafter "the initial Declaration"). The Examiner followed-up with a phone call to the undersigned representative on February 21, 2023 and indicated that the Declaration will overcome the current 103 rejection. The Examiner indicated that additional searching would be performed in light of this progress of the application.

Rejection under 35 U.S.C. § 103 Over Deelman and Meyers

The Examiner rejected claims 1-9 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Deelman et al. (U.S. patent application 2011/0166268, hereinafter "Deelman") in view of Meyers et al. (U.S. patent application 2016/0116839, hereinafter "Meyers"). Claims 2-9 depend from claim 1. A *prima facie* case of obviousness has not been established and, as such, Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection.

Referring to the above Phone Interview Summary, to address the concern that the initial Declaration was deficient with respect to information regarding the test conditions of the process taught in Deelman, Applicant herewith files a Declaration under 37 C.F.R. § 1.132 signed by inventor Joseph Edson. The Declaration presents results of an in-house experiment that **modified** the method of Deelman to try to make a monoalkyltin triamide product. The Declaration describes an experiment that followed the general procedure of Example 2 of Deelman. The Declaration discloses details of the test conditions that are consistent with the details provided by Example 2 of Deelman, as appropriately modified for the target product composition. The experiment **modifies** the procedure disclosed Deelman by reacting an "$RSn(Hal)_3$" reagent (i.e. n-$BuSnCl_3$) with an "H-T" reagent that is not taught by Deelman. (See paragraph [0031] of Deelman, for example, for use of "$RSn(Hal)_3$" and "H-T" nomenclature.) In particular, the experiment described

in the Declaration uses diethyl**amine** ($HNEt_2$) as a modified "H-T" reagent (i.e. H-T = H-NR_2 with R=ethyl group). In other words, Deelman does not teach reacting an $RSn(Hal)_3$ with an H-NR_2 compound, and, as explained in the Declaration, the target $nBuSn(NEt_2)_3$ product was not formed. Applicant asserts that the claimed high purity liquid compositions according to claim 1 are not achievable through the general method disclosed by Deelman.

As noted above, the Examiner acknowleged that the Declaration overcomes the current 103 rejection.

Applicant asserts the Meyers does not remedy the failure of Deelman to teach a monoalkyl tin triamide compound and no more than 0.5 mole% dialkytin compounds as an impurity. Thus, the combined teachings of Deelman and Meyers do not render Applicant's claimed invention *prima facie* obvious.

Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection of claims 1-9 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Deelman in view of Meyers. While Applicant does not acquiesce with respect to the specific assertions directed to the features of the dependent claims, these are not comments on further here since the arguments directed to independent claim 1 above are dispositive.

Rejection Under Obviousness Type Double Patenting Over '669 Application

The Examiner provisionally rejected claims 1-9 on the ground of nonstatutory double patenting over claims 1-8 of copending U.S. Patent Application No. 17/198,669 (hereinafter "the '669 Application). A terminal disclaimer has been filed. It is believed that this issue is thus resolved. Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection of claims 1-9 on the ground of nonstatutory double patenting over claims 1-8 of the '669 Application.

Entegris, EX1004, p. 445

CONCLUSION

In view of the foregoing, it is submitted that this application is in condition for allowance. Favorable consideration and prompt allowance of the application are respectfully requested.

The Examiner is invited to telephone the undersigned if the Examiner believes it would be useful to advance prosecution.

Respectfully submitted,

/Diane Bennett/

Diane E. Bennett, Ph.D.
Registration No. 63,240

Customer No. **62274**
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, Minnesota 55369
Telephone: (612) 315-4322

Entegris, EX1004, p. 446

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:	Attorney Docket No.: 5063.14US01
Edson et al.	Confirmation No.: 3960
Application No.: 15/950,286	Examiner: Tanisha Diggs
Filed: April 11, 2018	Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

DECLARATION UNDER 37 C.F.R. 1.132

Mail Stop RCE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Commissioner:

1. I, Joseph B. Edson, Ph.D., am presently a Director of Synthesis Scaleup at Inpria Corporation (Corvallis, Oregon), which is Applicant of the above-referenced patent application.

2. I am an inventor of the present application.

3. I have a Ph.D. from Cornell University (Ithaca, NY). A copy of my Curriculum Vitae is attached.

4. I understand that the present claims of the above noted patent application have been rejected based in part on a reference by Deelman et al. that is asserted to provide the high purity liquid compositions as presently claimed.

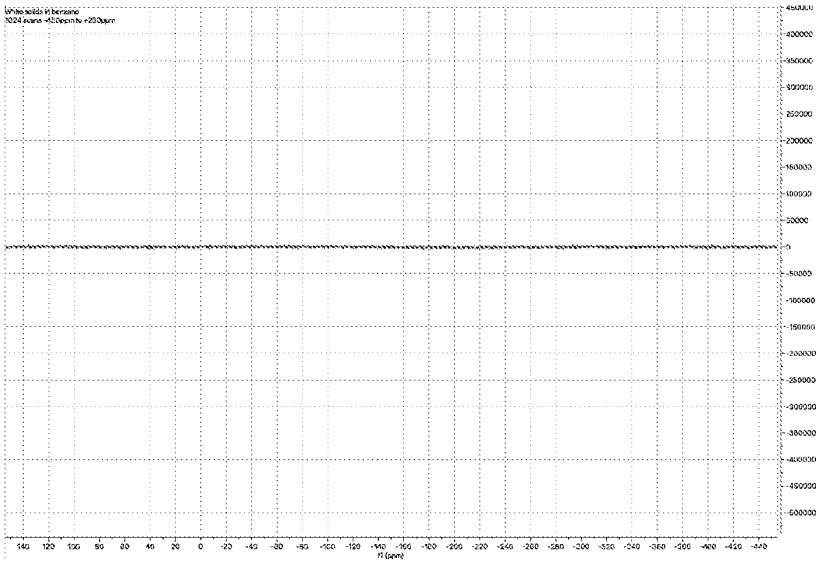
5. The present claim 1 is directed to high purity liquid compositions comprising high purity monoalkyltin triamide compounds. These monoalkyltin triamide compounds have no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity.

6. An in-house experiment following the method of Deelman et al., as described in U.S. patent application 2011/0166268, was conducted under my direction. The experiment considered the reaction of $nBuSnCl_3$ with $HNEt_2$ in aqueous solution and a subsequent neutralizing reaction with sodium hydroxide. The experiment followed the general method as disclosed in Example 2 of Deelman. $HNEt_2$ (132 g; 1.8 mol) and water (102 g) were added under stirring to 169 g (0.6 mol) of $nBuSnCl_3$. Then the reaction mixture was heated to a temperature of 50°C and 290 g of a 25% solution of sodium hydroxide (NaOH) in water was added over a period of 1.5 hours. Next, the pH of the reaction medium was adjusted to pH=5-6. A period of 1 hour was provided for the reaction medium to separate. A significant amount of white precipitate had formed in a single fluid phase. The mixture was filtered and the bulk, white precipitate was isolated.

7. The precipitate described in paragraph 6 was consistent with the formation of nBuSnOOH based on prior work with monoalkyltin hydrolysates, such as described in Examples 1 and 2 of U.S. patent number 10,642,153. The precipitate was not the target $nBuSn(NEt_2)_3$ product.

8. The fluid phase described in paragraph 6 was evaporated under high vacuum and the white solid residue obtained was subjected to ^{119}Sn NMR analysis. The ^{119}Sn NMR spectrum is shown below. The target $nBuSn(NEt_2)_3$ product was expected to have a ^{119}Sn NMR peak at about -90 ppm. However, the ^{119}Sn NMR spectrum of the residue isolated from the evaporation of the fluid phase was absent any peaks in the range from 150 ppm to -450 ppm.

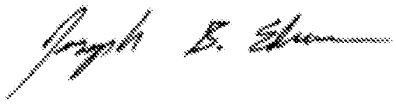
Entegris, EX1004, p. 448



8. The ^{119}Sn NMR spectrum shown in paragraph 7 indicates that an n-butyltin tris(diethylamine) ($nBuSn(NEt_2)_3$) compound was not formed.

9. To the best of my knowledge, the claimed high purity liquid compositions according to claim 1 are not achievable through the method disclosed by Deelman et al. Generally, monoalkyltin triamides would be expected to hydrolyze rapidly in aqueous solution, so the Deelman approach is believed not to be viable for the preparation of these compounds. The formation of the precipitate from paragraph 6 seems to confirm this expectation of hydrolysis.

10. I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.



Date: 2/9/23

Joseph B. Edson, Ph.D.

Entegris, EX1004, p. 450

Joseph Burton Edson

908 SE Bayshore Cir ▪ Corvallis, Oregon 97333 ▪ (970) 768-1843 ▪ jbe888@gmail.com

HIGHLIGHTS

- Project manager with experience in overseeing product development and internal/pilot level scale up
- Implemented and leads a team of chemists and engineers on developing quality assay determination and measurement methods for organotin EUV photoresist precursors to satisfy customer demands
- Oversees technological transfer, joint chemistry development and quality assay agreement specifications with external suppliers
- Experienced cross-functional team worker in supporting customer demands and requests, internal pilot plant operations and qualification, quality assay and assurance, amongst others
- Experienced in generation and protection of new IP
- Highly skilled synthetic chemist with 10+ years research experience in organic, organometallic and polymer chemistry
- Extensive experience with spectroscopic analysis including NMR, FTIR, ReactIR, UV-Vis, GC/MS, GC-AED, ICP-OES, and ICP-MS
- Experienced with use of polymer characterization methods including GPC, DSC, TGA, SEM, AFM, and MALDI-TOF MS.

EDUCATION

Ph.D., Chemistry (Organic, Polymer, Organometallic), (June 2009)
M.S., Chemistry (Organic, Polymer, Organometallic), (June 2006)
CORNELL UNIVERSITY, Ithaca, New York
GPA 4.0/4.0 overall

B.S., Chemistry, *Magna Cum Laude* (May 2004)
COLORADO SCHOOL OF MINES, Golden, Colorado
GPA 3.7/4.0 overall

PROFESSIONAL/RESEARCH EXPERIENCE

2022 - Present — **Director, Synthesis Scaleup** INPRIA CORP

- Oversees HVM organotin synthesis operations and quality measurement determination and methods for resist precursor products.

2017-2022 — **Principal Chemist,** INPRIA CORP

- Manages a team of chemist/engineer(s) in organotin resist precursor product development and internal/pilot level scale-up.
- Implemented and leads a team of chemists and engineers on developing quality assay determination and measurement methods including NMR, GC/MS, GC-AED and ReactIR techniques.
- Oversees technological transfer, joint chemistry development and quality assay agreement specifications with external suppliers on incoming precursors.
- Works cross-functionally with a number of teams on supporting customer demands, pilot plant and HVM formulation operations and qualification, quality assay and assurance, amongst others.

2014-2017 — **Staff Research Chemist,** INPRIA CORP

- Developed synthesis routes to new EUV photolithography organotin precursors.
- Implemented and developed scale-up methods for producing organotin precursors on the multi-kilogram scale.

2013-2014 — **Application Scientist,** OLEFINS AND CATALYSTS, FREESLATE, INC.
MANAGER: DR GREGOR HSIAO (gregor.hsiao@gmail.com)

- Provided marketing support to chemicals and energy sales team. Specifically on polyolefin workflows using Freeslate's automated high throughput research tools.
- Actively worked in a team on new product development to expand polyolefin workflow capabilities for automated high throughput research – specifically on heterogeneous olefin polymerization catalysts.

2012-2013 **Post-Doctoral Research Assistant,** UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
ADVISOR: PROFESSOR T. DON TILLEY (tdtilley@berkeley.edu)

- Developed new nickel-based catalysts for hydrosilylation of olefins.
- Investigated mechanism of olefin hydrosilylation with newly discovered nickel-based catalysts.

2009-2012 **Post-Doctoral Research Assistant,** LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY
ADVISOR: DR JAMES M BONCELLA (boncella@lanl.gov)

- Developed new proton exchange membranes (PEMs) incorporating imidazole functionality for use in PEM fuel cells.
- Investigated tetraalkylammonium ion decomposition pathways for applications in anionic exchange membrane fuel cells.
- Investigated photoinduced electron transfer to drive DNA-like formation.
- Develop visible-light-induced photocleaveable protecting groups for amines.

2004-2009 **Graduate Research Assistant**, CORNELL UNIVERSITY
ADVISOR: PROFESSOR GEOFFREY W COATES (coates@cornell.edu)

- Developed bis(phenoxyketimine)titanium complexes for living and isoselective polymerization of propylene.
- Investigated methods for the synthesis of block copolymers from propylene and ethylene
- Demonstrated first synthesis of isotactic polypropylene-based thermoplastic elastomers from propylene and ethylene via sequential monomer addition using bis(phenoxyketimine)titanium complexes.
- Demonstrated first synthesis of the cis-isotactic polymer microstructure of poly(1,5-hexadiene) and poly(1,6-heptadiene) using cyclometallated phenoxyamine hafnium dialkyl complexes.

2002-2004 **Undergraduate Research Assistant,** COLORADO SCHOOL OF MINES
ADVISOR: PROFESSOR DANIEL M KNAUSS (dknauss@mines.edu)

- Examined sulfide and selenide-based activated monomers for use in step-growth polymerization reactions via nucleophilic aromatic substitution.

PATENTS

Clark, Benjamin L., Smiddy, Dominick, Lamkin, Thomas J., Geniza, Mark, Edson, Joseph B., Gates, Craig M., (**2020**) "Monoalkyl tin trialkoxides and/or monoalkyl tin triamides with low metal contamination and/or particulate contamination, and corresponding methods" *U.S. Patent No. US 2020/0241413 A1*

Edson, Joseph B., Lamkin, Thomas J., Earley, William, Wambach, Truman, (**2019**) "Monoalkyl tin compounds with low polyalkyl contamination, their compositions and methods" *U.S. Patent No. US 2019/0315782 A1*

Meyers, Stephen T., Anderson, Jeremy T., Cardineau, Brian J., Edson, Joseph B., Jiang, Kai, Keszler, Douglas A., Telecky, Alan J., (**2017**) "Organotin Oxide Hydroxide Patterning Compositions, Precursors, and Patterning" *U.S. Patent No. US 2017/0102612 A1*

Meyers, Stephen T., Anderson, Jeremy T., Edson, Joseph B., Jiang, Kai, Keszler, Douglas A., Kocsis, Michael K., Telecky, Alan J., Cardineau, Brian J. (**2016**) "Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions and Corresponding Methods" *U.S. Patent No. US 2016/0116839 A1*

Coates, G. W., Edson, J. B.; (**2010**) "Group IV Olefin Polymerization Catalysts and Polymerization Methods" *International Patent No. WO 2010/148381 A3*

SELECTED PUBLICATIONS

Edson, J. B.; Macomber, C. S.; Pivovar, B. S.; Boncella, J. M. "Hydroxide Based Decomposition Pathways of Alkyltrimethylammonium Cations" *J. Membr. Sci.* **2012**, 399-400, 49-59.

Edson, J. B.; Spencer, L. P.; Boncella, J. M. "Photorelease of Primary Aliphatic and Aromatic Amines by Visible-Light-Induced Electron Transfer" *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6156-6159.

Edson, J. B.; Coates, G. W. "Cyclopolymerization of Nonconjugated Dienes with a Tridentate Phenoxyamine Hafnium Complex Supported by an sp^3-C Donor: Isotactic Enchainment and Diastereoselective Cis-Ring Closure" *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1900-1906.

Edson, J. B.; Keresztes, I.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. "Alkene Polymerization Catalysts Bearing Tridentate Phenoxyamine Ligands with sp^3 C Donors" *ChemCatChem* **2009**, *1*, 122-130.

Edson, J. B.; Domski, G. J.; Rose, J. M.; Bolig, A. D.; Brookhart, M.; Coates, G. W. "Living Transition Metal-Catalyzed Alkene Polymerization: Polyolefin Synthesis and New Polymer Architectures" In *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*; Matyjaszewski, K.; Müller, A. H. E., Eds; Wiley-VCH, **2009**, 169-237.

Edson, J. B.; Wang, Z.; Kramer, E. J.; Coates, G. W. "Fluorinated Bis(phenoxyketimine)titanium Complexes for the Living, Isoselective Polymerization of Propylene: Multiblock Isotactic Polypropylene Copolymers via Sequential Monomer Addition" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4968-4977.

Edson, J. B.; Knauss, D. M. "Thianthrene as an Activating Group for the Synthesis of Poly(aryl ether thianthrene)s by Nucleophilic Aromatic Substitution" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6353-6363.

5 other co-authored publications: *Bioconjugate Chem.*, *Comprehensive Polymer Science, Complex Macromolecular Architectures, Chem. Commun., Polymer*

ABSTRACTS

Edson, J. B.; Knauss, D. M. "Preparation and Properties of Poly(aryl ether thianthrene)s" *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **2004**, *45*, 1020-21.

AWARDS

May 2004	Outstanding Graduating Senior Award, Colorado School of Mines Department of Chemistry
May 2003	American Chemical Society Division of Analytical Chemistry 2003 Undergraduate Award, Colorado School of Mines Department of Chemistry
May 2002	Outstanding Organic Chemistry Student Award, Colorado School of Mines Department of Chemistry
April 2000	Presidential Scholarship, Colorado School of Mines

PRESENTATIONS AND POSTERS

Freeslate, Inc. Webinar on Automated High Throughput Synthesis: Sunnyvale, CA (November 2013); interactive oral presentation.

ACS Advances in Polyolefins Meeting: Santa Rosa, CA (October 2013); oral presentation.

ACS National Meeting: Denver (August 2011); invited oral presentation.

Los Alamos National Laboratory, Chemistry Capability Review (May 2010); poster.

Cornell University, Graduate Student Summer Seminar Series (June 2009); oral presentation.

Cornell University, Polymer Outreach Program Symposium (May 2008); poster.

ACS National Meeting: Boston (August 2007); poster.

ACS National Meeting: Anaheim (March 2004); poster.

Doc Code: DIST.E.FILE **Document Description: Electronic Terminal Disclaimer - Filed**	PTO/SB/25 U.S. Patent and Trademark Office Department of Commerce

Electronic Petition Request	**TERMINAL DISCLAIMER TO OBVIATE A PROVISIONAL DOUBLE PATENTING REJECTION OVER A PENDING "REFERENCE" APPLICATION**
Application Number	15950286
Filing Date	11-Apr-2018
First Named Inventor	Joseph Edson
Attorney Docket Number	5063.14US01
Title of Invention	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

☒ Filing of terminal disclaimer does not obviate requirement for response under 37 CFR 1.111 to outstanding Office Action

☒ This electronic Terminal Disclaimer is not being used for a Joint Research Agreement.

Owner	Percent Interest
Inpria Corporation	100%

The owner(s) of percent interest listed above in the instant application hereby disclaims, except as provided below, the terminal part of the statutory term of any patent granted on the instant application which would extend beyond the expiration date of the full statutory term of any patent granted on pending reference Application Number(s)

17198669 filed on 03/11/2021

as the term of any patent granted on said reference application may be shortened by any terminal disclaimer filed prior to the grant of any patent on the pending reference application. The owner hereby agrees that any patent so granted on the instant application shall be enforceable only for and during such period that it and any patent granted on the reference application are commonly owned. This agreement runs with any patent granted on the instant application and is binding upon the grantee, its successors or assigns.

In making the above disclaimer, the owner does not disclaim the terminal part of any patent granted on the instant application that would extend to the expiration date of the full statutory term of any patent granted on said reference application, "as the term of any patent granted on said reference application may be shortened by any terminal disclaimer filed prior to the grant of any patent on the pending reference application," in the event that any such patent granted on the pending reference application: expires for failure to pay a maintenance fee, is held unenforceable, is found invalid by a court of competent jurisdiction, is statutorily disclaimed in whole or terminally disclaimed under 37 CFR 1.321, has all claims canceled by a reexamination certificate, is reissued, or is in any manner terminated prior to the expiration of its full statutory term as shortened by any terminal disclaimer filed prior to its grant.

◉ Terminal disclaimer fee under 37 CFR 1.20(d) is included with Electronic Terminal Disclaimer request.

○	I certify, in accordance with 37 CFR 1.4(d)(4), that the terminal disclaimer fee under 37 CFR 1.20(d) required for this terminal disclaimer has already been paid in the above-identified application.

Applicant claims the following fee status:

○ Small Entity

○ Micro Entity

◉ Regular Undiscounted

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

THIS PORTION MUST BE COMPLETED BY THE SIGNATORY OR SIGNATORIES

I certify, in accordance with 37 CFR 1.4(d)(4) that I am:

◉ An attorney or agent registered to practice before the Patent and Trademark Office who is of record in this application

Registration Number 63240

○ A sole inventor

○ A joint inventor; I certify that I am authorized to sign this submission on behalf of all of the inventors as evidenced by the power of attorney in the application

○ A joint inventor; all of whom are signing this request

Signature	/Diane E. Bennett/
Name	Diane E. Bennett

*Statement under 37 CFR 3.73(b) is required if terminal disclaimer is signed by the assignee (owner).
Form PTO/SB/96 may be used for making this certification. See MPEP § 324.

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	15950286
Filing Date:	11-Apr-2018
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Attorney Docket Number:	5063.14US01

Filed as Large Entity

Filing Fees for Utility under 35 USC 111(a)

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
STATUTORY OR TERMINAL DISCLAIMER	1814	1	170	170
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
		Total in USD ($)		**170**

Doc Code: DISQ.E.FILE
Document Description: Electronic Terminal Disclaimer – Approved

Application No.: 15950286

Filing Date: 11-Apr-2018

Applicant/Patent under Reexamination: Edson

Electronic Terminal Disclaimer filed on February 24, 2023

☒ APPROVED

This patent is subject to a terminal disclaimer

☐ DISAPPROVED

Approved/Disapproved by: Electronic Terminal Disclaimer automatically approved by EFS-Web

U.S. Patent and Trademark Office

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	47584801
Application Number:	15950286
International Application Number:	
Confirmation Number:	3960
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Customer Number:	62274
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	5063.14US01
Receipt Date:	24-FEB-2023
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	14:48:12
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$170
RAM confirmation Number	E20232NE48087356
Deposit Account	
Authorized User	
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Terminal Disclaimer-Filed (Electronic)	eTerminal-Disclaimer.pdf	43800 c07aaa0e3b2058a2788125b3a604489df747206e	no	2
Warnings:					
Information:					
2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	38154 b8815c1a7462bc273edcae782413f00a372d4434	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	81954		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/950,286	04/11/2018	Joseph B. Edson	5063.14US01	3960

62274 7590 02/24/2023

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

EXAMINER	
DIGGS, TANISHA	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1761	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
02/24/2023	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

docket@cfd-ip.com
patents@cfd-ip.com

Applicant-Initiated Interview Summary	**Application No.** 15/950,286	**Applicant(s)** Edson et al.		
	Examiner TANISHA DIGGS	**Art Unit** 1761	**AIA (First Inventor to File) Status** Yes	**Page** 1 of 1

All Participants (applicant, applicants representative, PTO personnel)	**Title**	**Type**
TANISHA DIGGS	Primary Examiner	Telephonic
DIANE BENNETT	Attorney of Record	
DR PETER DARDI	Attorney	

Date of Interview: 17 February 2023

Issues Discussed:

Other

Applicant provided a proposed declaration and arguments regarding the information in the declaration. The Examiner explained that time was needed to review the proposed declaration and would get back to Applicant. On 2/21/23 the Examiner called Applicant to inform the Applicant, that if they submit the declaration on the record, this would overcome the previous 103 rejection.

/TANISHA DIGGS/ Primary Examiner, Art Unit 1761	

Applicant is reminded that a complete written statement as to the substance of the interview must be made of record in the application file. It is the applicants responsibility to provide the written statement, unless the interview was initiated by the Examiner and the Examiner has indicated that a written summary will be provided. See MPEP 713.04
Please further see:
MPEP 713.04
Title 37 Code of Federal Regulations (CFR) § 1.133 Interviews, paragraph (b)
37 CFR § 1.2 Business to be transacted in writing

Applicant recordation instructions: The formal written reply to the last Office action must include the substance of the interview. (See MPEP section 713.04). If a reply to the last Office action has already been filed, applicant is given a non-extendable period of the longer of one month or thirty days from this interview date, or the mailing date of this interview summary form, whichever is later, to file a statement of the substance of the interview.

Examiner recordation instructions: Examiners must summarize the substance of any interview of record. A complete and proper recordation of the substance of an interview should include the items listed in MPEP 713.04 for complete and proper recordation including the identification of the general thrust of each argument or issue discussed, a general indication of any other pertinent matters discussed regarding patentability and the general results or outcome of the interview, to include an indication as to whether or not agreement was reached on the issues raised.

PTO/SB/06 (09-11)
Approved for use through 1/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD Substitute for Form PTO-875	Application or Docket Number 15/950,286	Filing Date 04/11/2018	☐ To be Mailed

ENTITY: ☑ LARGE ☐ SMALL ☐ MICRO

APPLICATION AS FILED - PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA		RATE ($)	FEE ($)
☐ BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A		N/A	
☐ SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A		N/A	
☐ EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A		N/A	
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	minus 20 =	*		x $100 =	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	minus 3 =	*		x $460 =	
☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $310 ($155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).				
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))					
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.				TOTAL	

APPLICATION AS AMENDED - PART II

		(Column 1)		(Column 2)	(Column 3)			
AMENDMENT	02/24/2023	CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	* 10	Minus	** 20	= 0		x $100 =	0
	Independent (37 CFR 1.16(h))	* 2	Minus	*** 3	= 0		x $480 =	0
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))							
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							
							TOTAL ADD'L FEE	0

		(Column 1)		(Column 2)	(Column 3)			
AMENDMENT		CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=		x $0 =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=		x $0 =	
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))							
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							
							TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.	LIE
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".	/DIANE FLOYD/
*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".	
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.	

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

USPTO Automated Interview Request (AIR)

Feb 10 2023

This paper requesting to schedule and/or conduct an interview is appropriate because:

This submission is requested to be accepted as an authorization for this interview to communicate via the internet. Recognizing that Internet communications are not secure, I hereby authorize the USPTO to communicate with the undersigned concerning scheduling of the interview via video conference, instant messaging, or electronic mail, and to conduct the interview in accordance with office practice including video conferencing.

Name(s):
Diane Bennett

S-signature:
/Diane Bennett/

Registration Number:
63240

U.S. Application Number:
15950286

Confirmation Number:
3960

E-mail Address:
bennett@cfd-ip.com

Phone Number:
+1 6123154322

Proposed Time of Interview:
2-16-2023 11:00 AM ET

Alternative Proposed Time(s) of Interview:
2-16-2023 1:00 PM ET

Alternative Proposed Time(s) of Interview:
2-17-2023 11:00 AM ET

Prefered Interview Type:
Telephonic

I am the applicant or applicant's representative for this application.

Topic for Discussion:
We would like to discuss an additional Declaration that has been prepared to present the results of experiments that have been conducted. We will provide the signed Declaration to you via email in advance of the interview.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/950,286	04/11/2018	Joseph B. Edson	5063.14US01	3960

62274 7590 10/27/2022

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

EXAMINER	
DIGGS, TANISHA	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1761	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
10/27/2022	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

docket@cfd-ip.com
patents@cfd-ip.com

Office Action Summary	**Application No.** 15/950,286	**Applicant(s)** Edson et al.	
	Examiner TANISHA DIGGS	**Art Unit** 1761	**AIA (FITF) Status** Yes

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE 3 MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☑ Responsive to communication(s) filed on 9/16/22.

☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.

2a)☐ This action is **FINAL.** 2b) ☑ This action is non-final.

3)☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

4)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims*

5) ☑ Claim(s) 1-9 and 11 is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) 11 is/are withdrawn from consideration.

6) ☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

7) ☑ Claim(s) 1-9 is/are rejected.

8) ☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

9) ☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement

* If any claims have been determined allowable, you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to **PPHfeedback@uspto.gov.**

Application Papers

10)☐ The specification is objected to by the Examiner.

11)☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a)☐ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

Priority under 35 U.S.C. § 119

12)☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

Certified copies:

a)☐ All b)☐ Some** c)☐ None of the:

1.☐ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

** See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☐ Notice of References Cited (PTO-892)

2) ☑ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08a and/or PTO/SB/08b) Paper No(s)/Mail Date 9/16/22.

3) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date _____.

4) ☐ Other: _____.

DETAILED ACTIO

Notice of Pre-AIA or AIA Status

1. The present application, filed on or after March 16, 2013, is being examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

Continued Examination Under 37 CFR 1.114

2. A request for continued examination under 37 CFR 1.114, including the fee set forth in 37 CFR 1.17(e), was filed in this application after final rejection. Since this application is eligible for continued examination under 37 CFR 1.114, and the fee set forth in 37 CFR 1.17(e) has been timely paid, the finality of the previous Office action has been withdrawn pursuant to 37 CFR 1.114. Applicant's submission filed on September 16, 2022 has been entered.

3. Claims 1-9, 11 are pending. Claim 11 is withdrawn.

4. Claims 1-9 stand rejected under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Deelman et al in view of Meyers et al.

Double Patenting

5. The nonstatutory double patenting rejection is based on a judicially created doctrine grounded in public policy (a policy reflected in the statute) so as to prevent the unjustified or improper timewise extension of the "right to exclude" granted by a patent and to prevent possible harassment by multiple assignees. A nonstatutory double patenting rejection is appropriate where the conflicting claims are not identical, but at least one examined application claim is not patentably distinct from the reference claim(s) because the examined application claim is either anticipated by, or would have been obvious over, the reference claim(s). See, e.g., *In re Berg*, 140 F.3d 1428, 46 USPQ2d 1226 (Fed. Cir. 1998); *In re Goodman*,

11 F.3d 1046, 29 USPQ2d 2010 (Fed. Cir. 1993); *In re Longi*, 759 F.2d 887, 225 USPQ 645 (Fed. Cir. 1985); *In re Van Ornum*, 686 F.2d 937, 214 USPQ 761 (CCPA 1982); *In re Vogel*, 422 F.2d 438, 164 USPQ 619 (CCPA 1970); *In re Thorington*, 418 F.2d 528, 163 USPQ 644 (CCPA 1969).

A timely filed terminal disclaimer in compliance with 37 CFR 1.321(c) or 1.321(d) may be used to overcome an actual or provisional rejection based on nonstatutory double patenting provided the reference application or patent either is shown to be commonly owned with the examined application, or claims an invention made as a result of activities undertaken within the scope of a joint research agreement. See MPEP § 717.02 for applications subject to examination under the first inventor to file provisions of the AIA as explained in MPEP § 2159. See MPEP § 2146 *et seq.* for applications not subject to examination under the first inventor to file provisions of the AIA. A terminal disclaimer must be signed in compliance with 37 CFR 1.321(b).

The USPTO Internet website contains terminal disclaimer forms which may be used. Please visit www.uspto.gov/patent/patents-forms. The filing date of the application in which the form is filed determines what form (e.g., PTO/SB/25, PTO/SB/26, PTO/AIA/25, or PTO/AIA/26) should be used. A web-based eTerminal Disclaimer may be filled out completely online using web-screens. An eTerminal Disclaimer that meets all requirements is auto-processed and approved immediately upon submission. For more information about eTerminal Disclaimers, refer to www.uspto.gov/patents/process/file/efs/guidance/eTD-info-I.jsp.

6. Claims 1-9 are provisionally rejected on the ground of nonstatutory double patenting as being unpatentable over claims 1-8 of copending Application No. 17/198,669 (reference

application). Although the claims at issue are not identical, they are not patentably distinct from each other because of the reasons given below.

US Application No. 17/198,669 claims a high purity liquid composition comprising a compound having the formula (CH2)5CHSn(N(CH3)2)3 and no more than 4 mole% dialkyltin compounds as an impurity and an organic solvent; methyl, ethyl, t-butyl or t-amyl alkyl ligands and a concentration of 0.01-2M in the solution. It is clear that all of the elements of the instant application claims are to be found in copending Application No. 17/198,669. The difference between the instant claims and the copending Application No. 17/198,669 is that the fact that the copending Application No. 17/198,669 is much more specific. Since the instant claims is anticipated by copending Application No. 17/198,669 is not patentably distinct from a patent to the genus would improperly extend the right to exclude granted by a patent to the species should the genus issue as a patent after the species.

This is a provisional nonstatutory double patenting rejection because the patentably indistinct claims have not in fact been patented.

Claim Rejections - 35 USC § 103

7. The text of those sections of Title 35, U.S. Code not included in this action can be found in a prior Office action.

8. Claims 1-9 are rejected under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Deelman et al (US Patent Application 2011/0166268 (already of record)) in view of Meyers et al (US Patent Application 2016/0116839 (already of record))

9. Regarding claims 1-9, Deelman et al teaches a high purity monoalkyltin compound (Abstract). Deelman et al further teaches up to 99.999wt% of monoalkyl tin compound of

formula $RSn(T)_3$, wherein R is a linear or branched C1-C20 alkyl and T is a ligand (Paragraph 13). Deelman et al further teaches R is methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, cyclopentyl, phenyl, isopropyl, isobutyl (Paragraphs 21-22). Deelman et al further teaches coating compositions comprising the high purity monoalkyl tin compound (Paragraph 2). However, Deelman et al fails to specifically disclose no more than 0.5 or 0.1 mole% dialkyltin compounds, a monoalkyl tin trialkylamide organometallic compound, R' comprises methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl or t-amyl and the amount of compound in the solvent.

In the same field of endeavor, Meyers et al teaches a coating solution comprising an organic solvent and organometallic compound (Paragraph 6). Meyers et al further teaches alkyl tin compounds with organic ligands such as dialkylamides (Paragraphs 61, 63). Meyers et al further teaches solvents such as alcohols (Paragraph 69).

With regard to no more than 0.5 or 0.1 mole% dialkyltin compounds, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art to have provided less than 0.5 or 0.1 mole% of dialkyl tin compounds in Deelman et al as Deelman et al teaches as high as 99.999wt% of monoalkyl tin compounds in the composition and as low as 0.001wt% of dialkyl tin compounds, this overlaps the instantly claimed range; a *prima facie* case of obviousness exists because the claimed ranges "overlap or lie inside ranges disclosed by the prior art", see *In re Wertheim,* 541 F.2d 257,191 USPQ 90 (CCPA 1976; *In re Woodruff;* 919 F.2d 1575,16USPQ2d 1934 (Fed. Cir. 1990). See MPEP 2144.05(I).

With regard to a monoalkyl tin trialkylamide organometallic compound, it would have been obvious to have provided a monoalkyl tin trialkylamide organometallic compound in Deelman et al in view of Meyers et al in order to provide a monoalkyl tin compound for forming

coating compositions on substrates; Deelman et al teaches the incorporation of monoalkyl tin compounds having organic ligands and Meyers et al teaches trialkylamide ligands for organometallic tin compounds for forming film forming coating composition for substrates.

With regard to R' comprises methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl or t-amyl, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art before the effective filing date of the claimed invention to have provided R' is methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl or t-amyl in Deelman et al in view of Meyers et al as Deelman et al and Meyers et al teaches dialkylamides and different chain length alkyls are homologues and characteristics normally possessed by members of homologous series are principally the *same,* and vary but gradually from member to member; chemists knowing properties of one member of series would in general know what to expect in adjacent member, see *In re Henze, 85* USPQ 261.

With regard to the amount of the compound in the solvent, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art before the effective filing date of the claimed invention to have optimized the amount of the compound in the solvent (coating composition) in order to control the amount of the compound in the substrate. Discovery of an optimum value of a result effective variable is ordinarily within the skill of the art. *In re Boesch* 617 F.2d 272, 205 USPQ 215 (CCPA 1980). Where general conditions of a claim are disclosed in the prior art it is not inventive to discover the optimum or workable ranges by routine experimentation. *In re Aller* 220 F.2d 454, 105 USPQ 233 (CCPA 1955).

Response to Amendment

10. The declaration under 37 CFR 1.132 filed 1.132 is insufficient to overcome the rejection of claims 1-9 based upon the obviousness rejection as set forth in the last Office action

because: the declaration does not give information regarding the test conditions of the process, such as reaction temperature and time and the neutralizing reaction taught in Deelman et al. It is unclear if the differences in the reaction conditions will result in differences in the results as the same test conditions from Deelman et al have not been described in the process.

Response to Arguments

11. Applicant's arguments filed September 16, 2022 have been fully considered but they are not persuasive.

With respect to the obviousness rejection over Deelman et al in view of Meyers et al, Applicant argues that the declaration adapted the method of Deelman et al to make the monoalkyl tin triamide product; however, as explained above, the declaration does not clearly state the reaction conditions of the experiment conducted.

Conclusion

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to TANISHA DIGGS whose telephone number is (571)270-7730. The examiner can normally be reached Monday, Tuesday and Friday, 9:00AM-5:30PM.

Examiner interviews are available via telephone, in-person, and video conferencing using a USPTO supplied web-based collaboration tool. To schedule an interview, applicant is encouraged to use the USPTO Automated Interview Request (AIR) at http://www.uspto.gov/interviewpractice.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Angela Brown-Pettigrew can be reached on (571) 272-2817. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of published or unpublished applications may be obtained from Patent Center. Unpublished application information in Patent Center is available to registered users. To file and manage patent submissions in Patent Center, visit: https://patentcenter.uspto.gov. Visit https://www.uspto.gov/patents/apply/patent-center for more information about Patent Center and https://www.uspto.gov/patents/docx for information about filing in DOCX format. For additional questions, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/TANISHA DIGGS/
Primary Examiner, Art Unit 1761
October 21, 2022

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	**Art Unit**
	TANISHA DIGGS	1761

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

CLAIMS

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	09/17/2019	02/28/2020	09/14/2020	06/05/2021	12/31/2021	10/21/2022			
	1	÷	✓	✓	✓	✓	✓			
	2	÷	✓	✓	✓	✓	✓			
	3	÷	✓	✓	✓	✓	✓			
	4	÷	✓	✓	✓	✓	✓			
	5	÷	✓	✓	✓	✓	✓			
	6	÷	✓	✓	✓	✓	✓			
	7	÷	✓	✓	✓	✓	✓			
	8	÷	✓	✓	✓	✓	✓			
	9	÷	✓	✓	✓	✓	✓			
	10	÷	✓	✓	✓	-	-			
	11	÷	N	N	N	N	N			
	12	÷	N	N	-	-	-			
	13	÷	N	N	-	-	-			
	14	÷	N	N	-	-	-			
	15	÷	N	N	-	-	-			
	16	÷	N	N	-	-	-			

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	Art Unit
	TANISHA DIGGS	1761

CPC - Searched*		
Symbol	Date	Examiner

CPC Combination Sets - Searched*		
Symbol	Date	Examiner

US Classification - Searched*			
Class	Subclass	Date	Examiner

* See search history printout included with this form or the SEARCH NOTES box below to determine the scope of the search.

Search Notes		
Search Notes	Date	Examiner
East Search in the following CPC subgroups: C07F7/2224,2232,2284	02/28/2020	TD
Inventor Name Search	02/28/2020	TD
STIC Search	02/28/2020	TD
Updated East Search	09/14/2020	TD
Updated East Search	06/05/2021	TD
Updated East Search	12/31/2020	TD
Updated Search	10/21/2022	TD

Entegris, EX1004, p. 475

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	Art Unit
	TANISHA DIGGS	1761

Interference Search			
US Class/CPC Symbol	US Subclass/CPC Group	Date	Examiner

Entegris, EX1004, p. 476

Doc code: IDS
Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number	15950286
Filing Date	2018-04-11
First Named Inventor	Joseph B. Edson
Art Unit	1761
Examiner Name	Tanisha Diggs
Attorney Docket Number	5063.14US01

U.S.PATENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2] i	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1	10-2016-0132092	KR	A	2016-11-16	Asahi Chemical Industries	English Abstract Only	

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS Remove

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /T.D/

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

	1	

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature	/TANISHA DIGGS/	Date Considered	10/21/2022

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /T.D/

Web Search History

date, time	web site	search string
10/21/2022 10:20:52 PM	Google	monoalkyl tin triamide dialkyltin

PE2E SEARCH - Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	British Equivalents	Time Stamp
L1	30	"950286".ap.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 10:53 AM
L2	3	"20160116839".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 01:43 PM
L3	2	WO-2019023797-$.did.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 01:48 PM
L4	2	"20060263621".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 02:18 PM
L5	2	"20200004144".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 02:30 PM
L6	15	"3109309"	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 02:33 PM
L7	7	monoalkyl with tin with (trialkoxide or triethoxide or trimethoxide or triamide)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 10:10 PM
L8	2	"20190315781".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 10:23 PM
L9	4	L7 AND ((C07F7/2284 OR C07F7/2224 OR C07F7/2232).CPC.)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/02/28 10:24 PM
L10	13	monoalkyl with tin with (trialkoxide or triethoxide or trimethoxide or triamide)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2020/09/14 01:06 PM
L11	789	alkyl with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 09:36 AM
L12	2	"20180364568".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO;	OR	ON	ON	2021/06/04 09:57 AM

			JPO; DERWENT; IBM_TDB)				
L13	36	monoalkyl with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 10:49 AM
L14	135	impurit$3 and L11	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 10:50 AM
L15	10	impurit$3 and L13	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 10:50 AM
L16	19	"963861".ap.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:03 AM
L17	17	"936861".ap.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:03 AM
L18	0	"20166116839".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:12 AM
L19	8	"2016116839".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:12 AM
L20	3	"20160116839".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:12 AM
L21	3	"20170102612".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:14 AM
L22	16	"2822409".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:15 AM
L23	77	("2822409".pn. or "8198352".pn. or "863330".pn. or "9310684".pn. or "9745450".pn. or "2675399".pn. or "3398169".pn. or "20110166268".pn. or "20160116839".pn. or "20170102612".pn. or "20190315782".pn.)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:17 AM

L24	5	tin and impurit$3 and L23	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:17 AM
L25	11	tin and (impurit$3 or yield) and L23	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:17 AM
L26	13	"950286".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 12:20 PM
L27	30	"950286".ap.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 12:20 PM
L28	4	"20170002180".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 12:25 PM
L29	101	(monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 02:59 PM
L30	23	impurit$3 and L29	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:01 PM
L31	4	"20170002180".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:02 PM
L33	35	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl) with tin) with (purity or impurit$3)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:02 PM
L35	37	((monoalkyl or monomethyl or	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO;	OR	ON	ON	2021/06/04 03:04 PM

Entegris, EX1004, p. 482

		monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin) with (purity or impurit$3)	JPO; DERWENT; IBM_TDB)				
L37	112	(((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin) or (monoalkyltin or monomethyltin or monoethyltin or monobutyltin or monopropyltin or monopentyltin or monoheptyltin or monohexyltin or monooctyltin or monononyltin or monodecyltin or monoundecyltin or monododecyltin or mono-alkyltin or mono-methyltin or mono-ethyltin or mono-butyltin or mono-propyltin or	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:07 PM

Entegris, EX1004, p. 483

		mono-pentyltin or mono-heptyltin or mono-hexyltin or mono-octyltin or mono-nonyltin or mono-decyltin or mono-dodecyltin or mono-undecyltin)) with (purity or impurit$3)					
L38	7	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)) with (purity or impurit$3)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:08 PM
L39	10	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:39 PM

Entegris, EX1004, p. 484

		$4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)) same (purity or impurit$3)					
L40	11	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide or amide)) same (purity or impurit$3)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 03:39 PM
L41	2	"20130281725".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/04 11:10 PM
L42	104	((glass with (coating or film)) or ((film or coating) with (liquid with crystal with display))) and (tin with (trialkoxide or triethoxide or trimethoxide or triamide))	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/05 09:38 PM
L43	1541605	solvent same (alcohol or ethanol or methanol or butanol or propanol or pentanol)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/05 09:39 PM
L44	82	L42 and L43	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/05 09:39 PM
L45	5	"6517901".pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2021/06/05 09:42 PM
L46	42	"2123659"	(US-PGPUB; USPAT;	OR	ON	ON	2021/06/05

			USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)				09:53 PM
L47	13	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide or amide)) same (purity or impurit$3)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2022/10/21 09:35 PM
L48	20	L7 AND ((C07F7/2284 OR C07F7/2224 OR C07F7/2232).CPC.)	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2022/10/21 09:42 PM
L49	2	("20110166268").pn.	(US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB)	OR	ON	ON	2022/10/21 09:58 PM

PE2E SEARCH - Search History (Interference)

There are no Interference searches to show.

Entegris, EX1004, p. 486

Doc code: IDS
Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

U.S.PATENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2] i	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1	10-2016-0132092	KR	A	2016-11-16	Asahi Chemical Industries	English Abstract Only	

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS Remove

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

	1		

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

See attached certification statement.

The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

☒ A certification statement is not submitted herewith.

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/Diane Bennett/	Date (YYYY-MM-DD)	2022-09-16
Name/Print	Diane E. Bennett Ph.D.	Registration Number	63,240

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Espacenet

Bibliographic data: KR20160132092 (A) — 2016-11-16

RESIN PRECURSOR RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME POLYIMIDE RESIN MEMBRANE RESIN FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

Inventor(s): MIYAMOTO YOSHIKI; OKUDA TOSHIAKI; MAITANI MASAKI; IIZUKA YASUHITO; KANADA TAKAYUKI ± (미야모토 요시키, ; 오쿠다 도시아키, ; 마이타니 마사키, ; 이이즈카 야스히토, ; 가나다 다카유키)

Applicant(s): ASAHI CHEMICAL IND [JP] ± (아사히 가세이 가부시키가이샤)

Classification:
- **international:** ***B32B27/34; C08G73/10; C08G79/08; C08J5/18; C08J7/04; C08K5/02; C08K5/5415; C08K5/544***
- **cooperative:** **B29C33/60 (EP, US)**; **B29C33/64 (KR)**; **B29C35/0805 (US)**; **B29C41/003 (KR, US)**; **B29C41/02 (KR, US)**; **B29C41/12 (KR)**; **B29C41/42 (EP, KR, US)**; **B32B27/34 (EP, KR)**; **C08G73/10 (KR)**; **C08G73/1039 (EP, KR)**; **C08J5/18 (EP, KR, US)**; **C08J7/043 (KR)**; **C08J7/05 (KR)**; **C08K5/02 (KR)**; **C08K5/5415 (KR)**; **C08K5/544 (KR)**; **C08K5/549 (KR)**; **C08L79/08 (KR, US)**; **C09D179/08 (EP, KR)**; **C23C16/345 (KR, US)**; **G02F1/133305 (KR, US)**; **G02F1/133723 (KR, US)**; **H01L27/1218 (KR)**; **H01L27/1259 (US)**; **H01L27/127 (KR)**; B29C2035/0838 (KR, US); B29C2791/009 (EP, KR); B29C33/64 (EP); B29C41/12 (EP); B29K2079/08 (EP, KR, US); B29K2105/0073 (EP, KR); B29L2007/00 (EP); B29L2007/002 (KR); B29L2007/008 (KR); C08J2379/08 (EP, KR, US); C08L2201/02 (KR); C08L2201/08 (KR); C08L2201/10 (KR); G02F2201/50 (EP, KR, US); H01L27/1218 (EP, US) more

Application number: KR20167028236 20150713 Global Dossier

Priority number(s): JP20140147186 20140717 ; WO2015JP70073 20150713

Also published as: CN106661326 (A) CN106661326 (B) CN111808420 (A) CN111808420 (B) JP2018145440 (A) JP2020037704 (A) JP6648195 (B2) JP6670238 (B2) JPWO2016010003 (A1) KR101992525 (B1) KR101994059 (B1) KR102312462 (B1) KR20180100732 (A) KR20190071842 (A) TW201610021 (A) TWI565765 (B) US2017165879 (A1) WO2016010003 (A1) less

Abstract not available for KR20160132092 (A)
Abstract of corresponding document: US2017165879 (A1)

Provided is a resin composition including a polyimide precursor that has exceptional adhesiveness to glass substrates and that does not generate particles during laser detachment. A resin composition containing (a) a polyimide precursor, (b) an organic solvent, and (d) an alkoxysilane compound, wherein the resin composition shows polyimide obtained by imidation of the (a) polyimide precursor after application of the resin composition to the surface of a support, the residual stress with the support is from −5 MPa to 10 MPa, and the 308 nm absorbance of the (d) alkoxysilane compound when made into a 0.001 mass % NMP solution is from 0.1 to 0.5 at a solution thickness of 1 cm.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0132092
(43) 공개일자 2016년11월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *B32B 27/34* (2006.01)
C08G 79/08 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) *C08K 5/02* (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01) *C08K 5/544* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/10 (2013.01)
B32B 27/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7028236
(22) 출원일자(국제) 2015년07월13일
심사청구일자 2016년10월11일
(85) 번역문제출일자 2016년10월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/070073
(87) 국제공개번호 WO 2016/010003
국제공개일자 2016년01월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-147186 2014년07월17일 일본(JP)

(71) 출원인
아사히 가세이 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
(72) 발명자
미야모토 요시키
일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
오쿠다 도시아키
일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 발명의 명칭 **수지 전구체 및 그것을 함유하는 수지 조성물, 폴리이미드 수지막, 수지 필름 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

유리 기판과의 접착성이 우수하고, 레이저 박리 시에 파티클을 발생하지 않는, 폴리이미드 전구체를 포함하는 수지 조성물을 제공한다. 수지 조성물은, (a) 폴리이미드 전구체, (b) 유기 용제, 및 (d) 알콕시실란 화합물을 함유하는 수지 조성물로서, 수지 조성물을 지지체의 표면에 도포한 후, (a) 폴리이미드 전구체를 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드가 나타내는, 지지체와의 잔류 응력이 -5 MPa 이상, 10 MPa 이하이며, (d) 알콕시실란 화합물은, 0.001 질량% 의 NMP 용액으로 했을 때의 308 nm 의 흡광도가, 용액의 두께 1 cm 에 있어서 0.1 이상, 0.5 이하이다.

(52) CPC특허분류
C08G 79/08 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
C08J 7/04 (2013.01)
C08K 5/02 (2013.01)
C08K 5/5415 (2013.01)
C08K 5/544 (2013.01)
(72) 발명자
마이타니 마사키
일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
이이즈카 야스히토
일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
가나다 다카유키
일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 폴리이미드 전구체, (b) 유기 용제, 및 (d) 알콕시실란 화합물을 함유하는 수지 조성물로서,

상기 수지 조성물을 지지체의 표면에 도포한 후, 상기 (a) 폴리이미드 전구체를 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드가 나타내는, 지지체와의 잔류 응력이 -5 MPa 이상, 10 MPa 이하이며, 그리고,

상기 (d) 알콕시실란 화합물은, 0.001 질량% 의 NMP 용액으로 했을 때의 308 nm 의 흡광도가, 용액의 두께 1 cm 에 있어서 0.1 이상, 0.5 이하인, 수지 조성물.

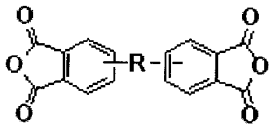
청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (d) 알콕시실란 화합물이,

하기 일반식 (1) :

[화학식 1]



(1)

{식 중, R 은, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기를 나타낸다.} 로 나타내는 산 2 무수물과,

아미노트리알콕시실란 화합물

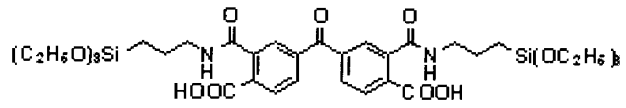
을 반응시켜 얻어지는 화합물인, 수지 조성물.

청구항 3

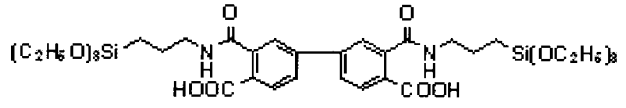
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (d) 알콕시실란 화합물이, 하기 일반식 (2) ~ (4) :

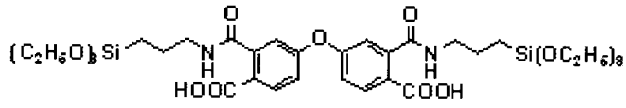
[화학식 2]



(2)



(3)



(4)

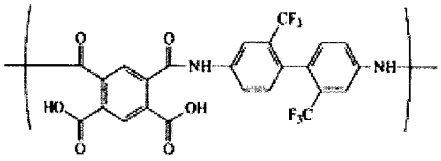
의 각각으로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (a) 폴리이미드 전구체가, 하기 식 (5) :

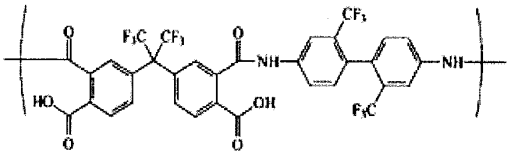
[화학식 3]



(5)

로 나타내는 구조 단위, 및, 하기 식 (6) :

[화학식 4]



(6)

로 나타내는 구조 단위를 갖는, 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

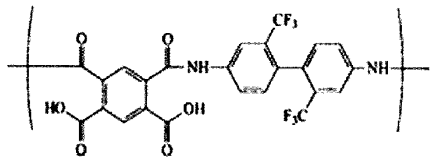
상기 (a) 폴리이미드 전구체에 있어서, 상기 식 (5) 로 나타내는 구조 단위와, 상기 식 (6) 으로 나타내는 구조 단위의 몰비가, 90/10 ~ 50/50 인, 수지 조성물.

청구항 6

(a) 폴리이미드 전구체와, (b) 유기 용제를 함유하는 수지 조성물로서,

상기 (a) 폴리이미드 전구체가, 하기 식 (5) :

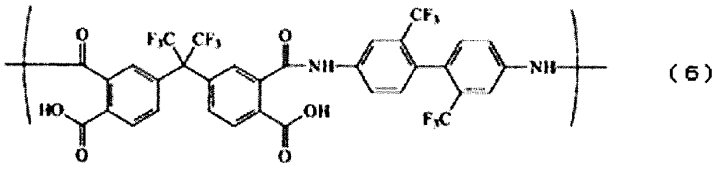
[화학식 5]



(5)

로 나타내는 구조 단위, 및, 하기 식 (6) :

[화학식 6]



(6)

로 나타내는 구조 단위를 가지며, 또한, 상기 (a) 폴리이미드 전구체의 전체량에 대한, 분자량 1,000 미만의 폴리이미드 전구체 분자의 함유량이 5 질량% 미만인, 수지 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 (a) 폴리이미드 전구체의 분자량 1,000 미만의 분자의 함유량이 1 질량% 미만인, 수지 조성물.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

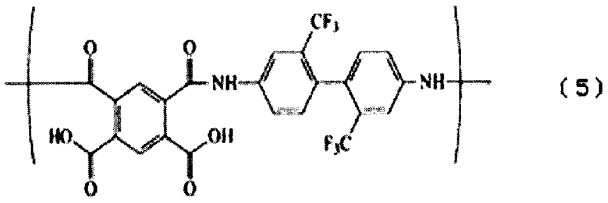
상기 (a) 폴리이미드 전구체에 있어서, 상기 식 (5) 로 나타내는 구조 단위와, 식 (6) 으로 나타내는 구조 단위의 몰비가, 90/10 ~ 50/50 인, 수지 조성물.

청구항 9

(a) 폴리이미드 전구체와, (b) 유기 용제를 함유하는 수지 조성물로서,

상기 (a) 폴리이미드 전구체가, 하기 식 (5) :

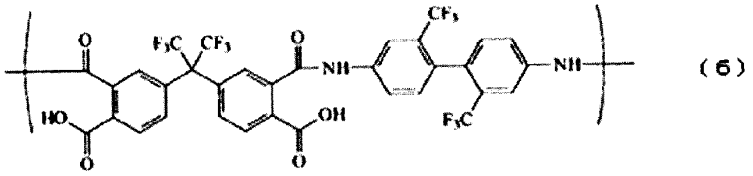
[화학식 7]



(5)

로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체와, 하기 식 (6) :

[화학식 8]



(6)

로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체와의 혼합물인, 수지 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 식 (5) 로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체와, 상기 식 (6) 으로 나타내는 구조 단위를 갖는

폴리이미드 전구체의 중량비가 90/10 ~ 50/50 인, 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

수분량이 3000 ppm 이하인, 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (b) 유기 용제가, 비점이 170 ~ 270 ℃ 의 유기 용제인, 수지 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

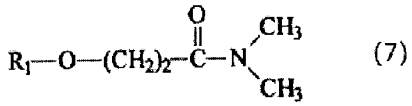
상기 (b) 유기 용제가, 20 ℃ 에 있어서의 증기압이 250 Pa 이하의 유기 용제인, 수지 조성물.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 (b) 유기 용제가, N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, 하기 일반식 (7) :

[화학식 9]



(7)

(식 중, R_1 은 메틸기 또는 n-부틸기이다.)

로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용제인 수지 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

(c) 계면 활성제를 추가로 함유하는, 수지 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 (c) 계면 활성제가, 불소계 계면 활성제 및 실리콘계 계면 활성제로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인, 수지 조성물.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 (c) 계면 활성제가, 실리콘계 계면 활성제인, 수지 조성물.

청구항 18

제 6 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

(d) 알콕시실란 화합물을 추가로 함유하는, 수지 조성물.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 가열하여 얻어지는 폴리이미드 수지막.

청구항 20

제 19 항에 기재된 폴리이미드 수지막을 포함하는, 수지 필름.

청구항 21

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 지지체의 표면 상에 도포하는 공정과,

도포한 수지 조성물을 건조시켜, 용매를 제거하는 공정과,

상기 지지체 및 상기 수지 조성물을 가열하여 그 수지 조성물에 포함되는 수지 전구체를 이미드화하여 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정과,

상기 폴리이미드 수지막을 그 지지체로부터 박리하는 공정

을 포함하는, 수지 필름의 제조 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 수지 조성물을 지지체의 표면 상에 도포하는 공정에 앞서, 상기 지지체 상에 박리층을 형성하는 공정을 포함하는, 수지 필름의 제조 방법.

청구항 23

제 21 항에 있어서,

상기 가열하여 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정에 있어서, 산소 농도가 2000 ppm 이하인, 수지 필름의 제조 방법.

청구항 24

제 21 항에 있어서,

상기 가열하여 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정에 있어서, 산소 농도가 100 ppm 이하인, 수지 필름의 제조 방법.

청구항 25

제 21 항에 있어서,

상기 가열하여 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정에 있어서, 산소 농도가 10 ppm 이하인, 수지 필름의 제조 방법.

청구항 26

제 21 항에 있어서,

상기 폴리이미드 수지막을 지지체로부터 박리하는 공정이, 지지체측으로부터 레이저를 조사한 후 박리하는 공정을 포함하는, 수지 필름의 제조 방법.

청구항 27

제 21 항에 있어서,

상기 소자 또는 회로가 형성된 폴리이미드 수지막을 지지체로부터 박리하는 공정이, 그 폴리이미드 수지막/박리층/지지체를 포함하는 구성체로부터 그 폴리이미드 수지막을 박리하는 공정을 포함하는, 수지 필름의 제조 방법.

청구항 28

지지체와, 그 지지체의 표면 상에 형성된, 제 6 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 경화물인 폴리이미드 수지막을 포함하는, 적층체.

청구항 29

제 6 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 지지체의 표면 상에 도포하는 공정과,

그 지지체 및 그 수지 조성물을 가열하여 그 수지 조성물에 포함되는 그 수지 전구체를 이미드화하여 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정을 포함하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 30

제 6 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 지지체에 도포, 가열하여 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정과,

상기 폴리이미드 수지막 상에 소자 또는 회로를 형성하는 공정과,

상기 소자 또는 회로가 형성된 폴리이미드 수지막을 지지체로부터 박리하는 각 공정

을 포함하는, 디스플레이 기판의 제조 방법.

청구항 31

제 30 항에 기재된 디스플레이 기판의 제조 방법에 의해 형성된, 디스플레이 기판.

청구항 32

제 19 항에 기재된 폴리이미드 필름과 SiN 과 SiO_2 를 이 순서로 적층하여 이루어지는 적층체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 예를 들어, 플렉시블 디바이스를 위한 기판에 사용되는, 수지 전구체 및 그것을 함유하는 수지 조성물, 폴리이미드 수지막, 수지 필름 및 그 제조 방법, 적층체 및 그 제조 방법, 그리고, 디스플레이 기판 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 고내열성이 요구되는 용도에는, 수지 필름으로서 폴리이미드 (PI) 수지의 필름이 사용된다. 일반적인 폴리이미드 수지는, 방향족 2 무수물과 방향족 디아민을 용액 중합하고, 폴리이미드 전구체를 제조한 후, 고온에서 폐환 탈수시켜, 열이미드화하고, 또는, 촉매를 사용하여 화학 이미드화하여, 제조되는 고내열 수지이다.

[0003] 폴리이미드 수지는, 불용, 불융의 초내열성 수지이며, 내열 산화성, 내열 특성, 내방사선성, 내저온성, 내약품성 등이 우수한 특성을 가지고 있다. 이 때문에, 폴리이미드 수지는, 절연 코팅제, 절연막, 반도체, TFT-LCD 의 전극 보호막 등의 전자 재료를 포함하는 광범위한 분야에서 이용되고, 최근에는, 액정 배향막과 같은 디스플레이 재료의 분야에서 종래 사용되고 있던 유리 기판 대신에, 그 가벼움, 유연성을 이용한 무색 투명 플렉시블 기판에 대한 채용도 검토되고 있다.

[0004] 그러나, 일반적인 폴리이미드 수지는, 높은 방향 고리 밀도에 의해, 갈색 또는 황색으로 착색되고, 가시광선 영역에서의 투과율이 낮고, 투명성이 요구되는 분야에 사용하는 것은 곤란했다. 그래서, 폴리이미드 수지에 불소를 도입하는 것, 주사슬에 굴곡성을 부여하는 것, 부피가 큰 측사슬을 도입하는 것 등에 의해, 전하 이동 착물의 형성을 저해하고, 투명성을 발현시키는 방법이 제안되어 있다 (비특허문헌 1).

[0005] 여기서 피로멜리트산 2 무수물 (이하, PMDA 라고도 한다), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물 (이하, 6 FDA 라고도 한다) 로 이루어지는 산 2 무수물군, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (이하, TFMB 라고도 한다) 의 디아민으로부터 얻어지는 폴리이미드 수지는, 모노머비를 변경함으로써, 자유롭게 굴절률을 제어할 수 있고, 광 도파로의 재료로서 이용되어 왔다 (특허문헌 1).

[0006] 또, PMDA, 6FDA 및, TFMB 로부터 얻어지는 폴리이미드 수지는, 광 투과율, 황색도 (YI 값) 와 열선 팽창률 (CTE) 이 우수하고, LCD 용 재료로서의 적용 가능한 것이 기재되어 있다 (특허문헌 2, 3).

[0007] 그리고, PMDA, 6FDA 및, TFMB 로부터 얻어지는 폴리이미드 수지는, 가스 배리어막 (무기막) 과의 CTE 의 차가 작고, 상기 폴리이미드 수지막 상에 가스 배리어층을 구비한 표시 장치가 제안되어 있다 (특허문헌 4).

[0008] 또, 폴리이미드 전구체와 알콕시실란 화합물을 갖는 수지 조성물에 대해, 플렉시블 디바이스 용도로 사용하는 제안이 되어 있다 (특허문헌 5).

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평4-008734호

(특허문헌 0002) 일본 공표특허공보 2010-538103호

(특허문헌 0003) 한국 특허 공개 제10-2014-0049382호

(특허문헌 0004) 국제 공개 제2013/191180호 팜플렛

(특허문헌 0005) 국제 공개 제2014/073591호 팜플렛

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Polymer (미국), 제47권, p. 2337-2348

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그러나, 공지된 투명 폴리이미드의 물성 특성은, 예를 들어, 반도체 절연막, TFT-LCD 절연막, 전극 보호막, 터치 패널용 ITO 전극 기판 및 플렉시블 디스플레이용 내열성 무색 투명 기판으로서 사용하기에 충분하지 않았다.

[0012] 최근, 유기 EL 디스플레이의 프로세스에서는 TFT 재료로서 IGZO 등을 사용하는 경우가 있고, 보다 저(低) CTE 재료가 요구되고 있다. 특허문헌 2 에 기재된 폴리이미드 수지의 경우, CTE 가 27 로, CTE 가 크다는 과제가 있었다.

[0013] 그리고, 특허문헌 3 에 기재된 폴리이미드 수지의 경우, CTE 는 작지만, 본 발명자가 확인한 결과, 실시예에서 사용하고 있는 용매의 경우, 그 폴리이미드 수지를 포함하는 수지 조성물의 도포성이 나쁘다는 과제가 있는 것을 알 수 있었다 (후술하는 비교예 3).

[0014] 그리고, 특허문헌 4 에 기재된 폴리이미드 수지의 경우, CTE 는 무기막과 동등했다. 그러나, 특허문헌 4 에 기재된, 지지체로부터의 폴리이미드 수지를 박리하는 방법은, 본 발명자가 확인한 결과, 박리 후의 폴리이미드 필름의 YI 값이 크고, 신도가 작고, 표리의 굴절률차가 크다는 과제가 있는 것을 알 수 있었다 (후술하는 비교예 2).

[0015] 또, 특허문헌 5 에 기재된 폴리이미드 수지와 알콕시실란 화합물에서는, 잔류 응력이 높은 폴리이미드 수지가 개시되어 있다. 본 발명자들이 검토한 것에서는, 잔류 응력이 높은 폴리머의 경우에는, 레이저 박리에 의해 폴리이미드 필름과 유리 기판을 박리할 때에 필요로 하는 에너지는 낮지만, 잔류 응력이 낮은 폴리머의 경우에는, 필요로 하는 에너지가 높기 때문에, 레이저 박리 시에 파티클이 생긴다는 과제가 있었다.

[0016] 본 발명의 제 1 양태는, 상기 설명한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 잔류 응력이 낮은 폴리머의 경우라도, 유리 기판과 양호한 접착성을 가지며, 또한 레이저 박리 시에 파티클이 발생하지 않는 수지 조성물을 제공하는 것도 목적으로 한다.

[0017] 본 발명의 제 1 양태는, 상기 설명한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 유리 기판과의 접착성이 우수하고, 레이저 박리 시에 파티클을 발생하지 않는, 폴리이미드 전구체를 포함하는 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으

로 한다.

[0018] 본 발명의 제 2 양태는, 상기 설명한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 보존 안정성이 우수하고, 도공성이 우수한, 폴리이미드 전구체를 포함하는 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또 본 발명은, 잔류 응력이 낮고, 황색도 (YI 값) 가 작고, 큐어 공정 (가열 경화 공정) 시의 산소 농도에 의한 YI 값 및 전체 광선 투과율에 대한 영향이 작고, 표리의 굴절률차가 작은, 폴리이미드 수지막 및 수지 필름 및 그 제조 방법, 적층체 및 그 제조 방법, 을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 본 발명은, 표리에서 굴절률차가 낮고, 황색도가 낮은 디스플레이 기판 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과,

[0020] 제 1 양태에서는, 폴리이미드로 되었을 때에 지지체와 특정의 범위 내의 잔류 응력을 발생하는 폴리이미드 전구체와, 308 nm 에 특정 비율의 흡광도를 갖는 알콕시실란 화합물이, 유리 기판 (지지체) 과의 접착성이 우수하고, 또한 레이저 박리 시에 파티클을 발생하지 않는 것을 알아내고,

[0021] 제 2 양태에서는, 특정 구조의 폴리이미드 전구체를 포함하는 수지 조성물은, 보존 안정성이 우수하고, 도공성이 우수한 것 ;

[0022] 당해 조성물을 경화하여 얻어지는 폴리이미드 필름은, 잔류 응력이 낮고, 황색도 (YI 값) 가 작고, 큐어 공정 시의 산소 농도에 의한 YI 값 및 전체 광선 투과율에 대한 영향이 작은 것 ;

[0023] 그 폴리이미드 필름 상에 형성한 무기막은, Haze 가 작은 것 ; 그리고

[0024] 지지체로부터 그 폴리이미드 수지막을 박리하는 방법으로서, 레이저 박리 및/또는 박리층을 사용함으로써, 수지막 표리의 저굴절률차, 저 YI 값을 만족시키는 것을 알아내고, 이들의 지견에 기초하여 본 발명을 이루기에 이르렀다.

[0025] 즉, 본 발명은, 이하와 같은 것이다.

[0026] [1]

[0027] (a) 폴리이미드 전구체, (b) 유기 용제, 및 (d) 알콕시실란 화합물을 함유하는 수지 조성물로서,

[0028] 상기 수지 조성물을 지지체의 표면에 도포한 후, 상기 (a) 폴리이미드 전구체를 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드가 나타내는, 지지체와의 잔류 응력이 -5 MPa 이상, 10 MPa 이하이며, 그리고,

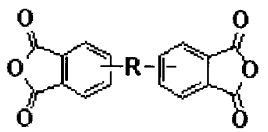
[0029] 상기 (d) 알콕시실란 화합물은, 0.001 질량% 의 NMP 용액으로 했을 때의 308 nm 의 흡광도가, 용액의 두께 1 cm 에 있어서 0.1 이상, 0.5 이하인, 수지 조성물.

[0030] [2]

[0031] 상기 (d) 알콕시실란 화합물이,

[0032] 하기 일반식 (1) :

[0033] [화학식 1]



(1)

[0034]

[0035] {식 중, R 은, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기를 나타낸다.} 로 나타내는 산 2 무수물과,

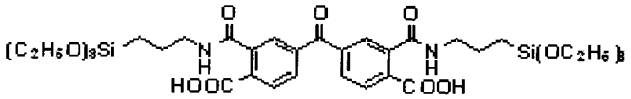
[0036] 아미노트리알콕시실란 화합물

[0037] 을 반응시켜 얻어지는 화합물인, [1] 에 기재된 수지 조성물.

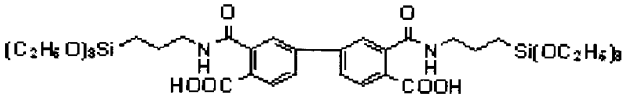
[0038] [3]

[0039] 상기 (d) 알콕시실란 화합물이, 하기 일반식 (2) ~ (4) :

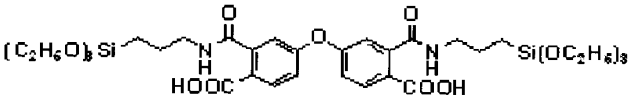
[0040] [화학식 2]



(2)



(3)



(4)

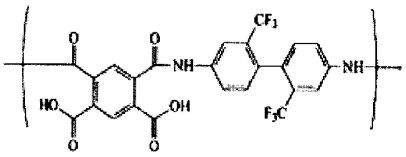
[0041]

[0042] 의 각각으로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, [1] 또는 [2] 에 기재된 수지 조성물.

[0043] [4]

[0044] 상기 (a) 폴리이미드 전구체가, 하기 식 (5) :

[0045] [화학식 3]

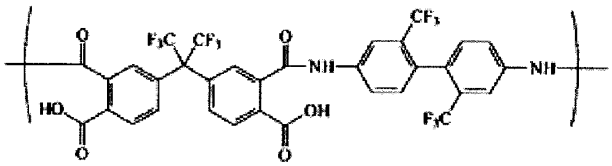


(5)

[0046]

[0047] 로 나타내는 구조 단위, 및, 하기 식 (6) :

[0048] [화학식 4]



(6)

[0049]

[0050] 로 나타내는 구조 단위를 갖는, [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

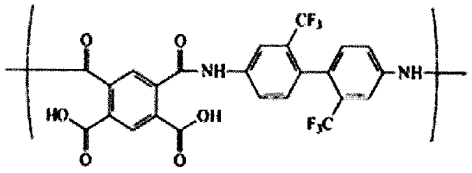
[0051] [5]

[0052] 상기 (a) 폴리이미드 전구체에 있어서, 상기 식 (5) 로 나타내는 구조 단위와, 상기 식 (6) 으로 나타내는 구조 단위의 몰비가, 90/10 ~ 50/50 인, [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

[0053] [6]

[0054] (a) 폴리이미드 전구체와, (b) 유기 용제를 함유하는 수지 조성물로서, 상기 (a) 폴리이미드 전구체가, 하기 식 (5) :

[0055] [화학식 5]

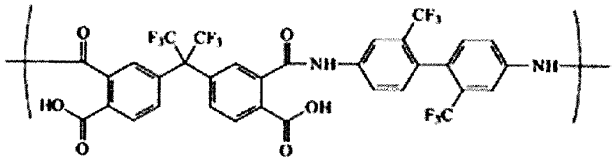


(5)

[0056]

[0057] 로 나타내는 구조 단위, 및, 하기 식 (6) :

[0058] [화학식 6]



(6)

[0059]

[0060] 로 나타내는 구조 단위를 가지며, 또한, 상기 (a) 폴리이미드 전구체의 전체량에 대한, 분자량 1,000 미만의 폴리이미드 전구체 분자의 함유량이 5 질량% 미만인, 수지 조성물.

[0061] [7]

[0062] 상기 (a) 폴리이미드 전구체의 분자량 1,000 미만의 분자의 함유량이 1 질량% 미만인, [6] 에 기재된 수지 조성물.

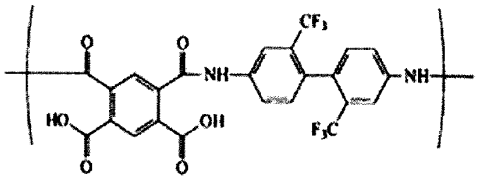
[0063] [8]

[0064] 상기 (a) 폴리이미드 전구체에 있어서, 상기 식 (5) 로 나타내는 구조 단위와, 식 (6) 으로 나타내는 구조 단위의 몰비가, 90/10 ~ 50/50 인, [6] 또는 [7] 에 기재된 수지 조성물.

[0065] [9]

[0066] (a) 폴리이미드 전구체와, (b) 유기 용제를 함유하는 수지 조성물로서, 상기 (a) 폴리이미드 전구체가, 하기 식 (5) :

[0067] [화학식 7]

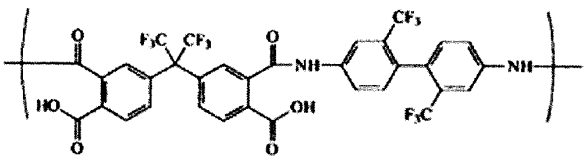


(5)

[0068]

[0069] 로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체와, 하기 식 (6) :

[0070] [화학식 8]



(6)

[0071]

[0072] 로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체와의 혼합물인, 수지 조성물.

[0073] [10]

[0074] 상기 식 (5) 로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체와, 상기 식 (6) 으로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체의 중량비가 90/10 ~ 50/50 인, [9] 에 기재된 수지 조성물.

[0075] [11]

[0076] 수분량이 3000 ppm 이하인, [1] ~ [10] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

[0077] [12]

[0078] 상기 (b) 유기 용제가, 비점이 170 ~ 270 ℃ 의 유기 용제인, [1] ~ [11] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

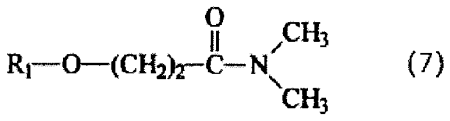
[0079] [13]

[0080] 상기 (b) 유기 용제가, 20 ℃ 에 있어서의 증기압이 250 Pa 이하의 유기 용제인, [1] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

[0081] [14]

[0082] 상기 (b) 유기 용제가, N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, 하기 일반식 (7) :

[0083] [화학식 9]



(7)

[0084]

[0085] (식 중, R_1 은 메틸기 또는 n-부틸기이다.)

[0086] 로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용제인 [12] 또는 [13] 에 기재된 수지 조성물.

[0087] [15]

[0088] (c) 계면 활성제를 추가로 함유하는, [1] ~ [14] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

[0089] [16]

[0090] 상기 (c) 계면 활성제가, 불소계 계면 활성제 및 실리콘계 계면 활성제로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인, [15] 에 기재된 수지 조성물.

[0091] [17]

[0092] 상기 (c) 계면 활성제가, 실리콘계 계면 활성제인, [15] 에 기재된 수지 조성물.

[0093] [18]

[0094] (d) 알콕시실란 화합물을 추가로 함유하는, [6] ~ [17] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

[0095] [19]

[0096] [1] ~ [18] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 가열하여 얻어지는 폴리이미드 수지막.

[0097] [20]

[0098] [19] 에 기재된 폴리이미드 수지막을 포함하는, 수지 필름.

[0099] [21]

[0100] [1] ~ [18] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 지지체의 표면 상에 도포하는 공정과,

[0101] 도포한 수지 조성물을 건조시켜, 용매를 제거하는 공정과,

[0102] 상기 지지체 및 상기 수지 조성물을 가열하여 그 수지 조성물에 포함되는 수지 전구체를 이미드화하여 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정과,

[0103] 상기 폴리이미드 수지막을 그 지지체로부터 박리하는 공정

[0104] 을 포함하는, 수지 필름의 제조 방법.

[0105] [22]

[0106] 상기 수지 조성물을 지지체의 표면 상에 도포하는 공정에 앞서, 상기 지지체 상에 박리층을 형성하는 공정을 포함하는, [21] 에 기재된 수지 필름의 제조 방법.

[0107] [23]

[0108] 상기 가열하여 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정에 있어서, 산소 농도가 2000 ppm 이하인, [21] 에 기재된 수지 필름의 제조 방법.

[0109] [24]

[0110] 상기 가열하여 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정에 있어서, 산소 농도가 100 ppm 이하인, [21] 에 기재된 수지 필름의 제조 방법.

[0111] [25]

[0112] 상기 가열하여 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정에 있어서, 산소 농도가 10 ppm 이하인, [21] 에 기재된 수지 필름의 제조 방법.

[0113] [26]

[0114] 상기 폴리이미드 수지막을 지지체로부터 박리하는 공정이, 지지체측으로부터 레이저를 조사한 후 박리하는 공정을 포함하는, [21] 에 기재된 수지 필름의 제조 방법.

[0115] [27]

[0116] 상기 소자 또는 회로가 형성된 폴리이미드 수지막을 지지체로부터 박리하는 공정이, 그 폴리이미드 수지막/박리층/지지체를 포함하는 구성체로부터 그 폴리이미드 수지막을 박리하는 공정을 포함하는, [21] 에 기재된 수지 필름의 제조 방법.

[0117] [28]

[0118] 지지체와, 그 지지체의 표면 상에 형성된, [6] ~ [19] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 경화물인 폴리이미드 수지막을 포함하는, 적층체.

[0119] [29]

[0120] [6] ~ [18] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 지지체의 표면 상에 도포하는 공정과,

[0121] 그 지지체 및 그 수지 조성물을 가열하여 그 수지 조성물에 포함되는 그 수지 전구체를 이미드화하여 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정을 포함하는, 적층체의 제조 방법.

[0122] [30]

[0123] [6] ~ [18] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 지지체에 도포, 가열하여 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정과,

[0124] 상기 폴리이미드 수지막 상에 소자 또는 회로를 형성하는 공정과,

[0125] 상기 소자 또는 회로가 형성된 폴리이미드 수지막을 지지체로부터 박리하는 각 공정

[0126] 을 포함하는, 디스플레이 기판의 제조 방법.

[0127] [31]

[0128] [30] 에 기재된 디스플레이 기판의 제조 방법에 의해 형성된, 디스플레이 기판.

[0129] [32]

[0130] [19] 에 기재된 폴리이미드 필름과 SiN 과 SiO_2 를 이 순서로 적층하여 이루어지는 적층체.

발명의 효과

[0131] 본 발명에 관련된 폴리이미드 전구체를 포함하는 수지 조성물은, 제 1 양태에서는, 유리 기판 (지지체) 과의 접착성이 우수하고, 레이저 박리 시에 파티클을 발생하지 않는다.

[0132] 따라서, 제 1 양태에서는, 유리 기판 (지지체) 과의 접착성이 우수하고, 레이저 박리 시에 파티클을 발생하지 않는 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0133] 제 2 양태에서는, 보존 안정성이 우수하고, 도공성이 우수하다. 또, 당해 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드 수지막 및 수지 필름은, 잔류 응력이 낮고, 황색도 (YI 값) 가 작고, 큐어 공정 시의 산소 농도에 의한 YI 값 및 전체 광선 투과율에 대한 영향이 작다.

[0134] 따라서, 본 발명에서는, 보존 안정성이 우수하고, 도공성이 우수한, 폴리이미드 전구체를 포함하는 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또 본 발명은, 잔류 응력이 낮고, 황색도 (YI 값) 가 작고, 큐어 공정 (가열 경화 공정) 시의 산소 농도에 의한 YI 값 및 전체 광선 투과율에 대한 영향이 작고, 표리의 굴절률차가 작은, 폴리이미드 수지막 및 수지 필름 및 그 제조 방법, 적층체 및 그 제조 방법, 을 제공할 수 있다. 또한 본 발명은, 표리에서 굴절률차가 낮고, 황색도가 낮은 디스플레이 기판 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0135] 이하, 본 발명의 예시된 실시 형태 (이하, 「실시 형태」 라고 약기한다.) 에 대해, 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은, 이하의 실시 형태로 한정되는 것이 아니고, 그 요지의 범위 내에서 여러 가지 변형하여 실시할 수 있다. 또한, 본 개시의 식 중의 구조 단위의 반복수는, 특별한 기재가 없는 한, 수지 전구체 전체에 있어서 당해 구조 단위가 포함될 수 있는 수를 의도하는데 지나지 않고, 따라서, 블록 구조 등의 특정의 결합 양식을 의도하는 것은 아닌 것에 유의해야 한다. 또, 본 개시에서 기재하는 특성치는, 특별한 기재가 없는 한, [실시예] 의 항에 있어서 기재하는 방법 또는 이것과 동등한 것이 당업자에게 이해되는 방법으로 측정되는 값인 것을 의도한다.

[0136] <수지 조성물>

[0137] 본 발명의 제 1 양태가 제공하는 수지 조성물은,

[0138] (a) 폴리이미드 전구체, (b) 유기 용매, 및 (d) 알콕시실란 화합물을 함유한다.

[0139] 이하 각 성분을 순서대로 설명한다.

[0140] [(a) 폴리이미드 전구체]

[0141] 제 1 양태에 있어서의 폴리이미드 전구체는, 폴리이미드로 되었을 때의 지지체와의 잔류 응력이 -5 MPa 이상, 10 MPa 이하가 되는 폴리이미드 전구체이다. 여기서, 잔류 응력은 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0142] 제 1 양태에 있어서의 지지체는, 유리 기판, 실리콘 웨이퍼, 무기막 등을 들 수 있다.

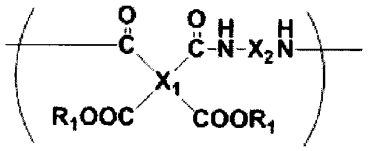
[0143] 제 1 양태에 있어서의 폴리이미드 전구체는, 폴리이미드로 되었을 때에 잔류 응력이 -5 MPa 이상, 10 MPa 이하이면 한정되지 않지만, 무기막을 형성한 후의 휨의 관점에서, -3 MPa 이상, 3 MPa 이하가 바람직하다.

[0144] 또, 플렉시블 디스플레이에 대한 적용의 관점에서, 황색도가 막두께 10 ㎛ 에 있어서 15 이하인 것이 바람직하다.

[0145] 이하, 잔류 응력이 -5 MPa 이상, 10 MPa 이하, 또한 황색도가 막두께 10 ㎛ 에 있어서 15 이하의 폴리이미드를 부여하는 폴리이미드 전구체에 대해 설명한다.

[0146] 제 1 양태에 있어서의 폴리이미드 전구체는, 하기 일반식 (8) 로 나타내는 것이 바람직하다.

[0147] [화학식 10]



(8)

[0148]

[0149] {상기 일반식 (8) 중, R_1 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 1 가의 지방족 탄화수소, 또는 탄소수 6 ~ 10 의 방향족 기이며 ;

[0150] X_1 은 탄소수 4 ~ 32 의 4 가의 유기기이며 ; 그리고

[0151] X_2 는 탄소수 4 ~ 32 의 2 가의 유기기이다.}

[0152] 상기, 수지 전구체에 있어서, 일반식 (8) 은, 테트라카르복실산 2 무수물과 디아민을 반응시킴으로써 얻어지는 구조이다. X_1 은 테트라카르복실산 2 무수물에서 유래하고, X_2 는 디아민에서 유래한다.

[0153] 제 1 양태에 있어서의, 일반식 (8) 에 있어서의 X_2 가, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 4,4-(디아미노디페닐)술폰, 3,3-(디아미노디페닐)술폰에서 유래하는 잔기인 것이 바람직하다.

[0154] <테트라카르복실산 2 무수물>

[0155] 다음으로, 상기 일반식 (8) 에 포함되는 4 가의 유기기 X_1 을 유도하는 테트라카르복실산 2 무수물에 대해 설명한다.

[0156] 상기 테트라카르복실산 2 무수물로서는, 구체적으로는, 탄소수가 8 ~ 36 의 방향족 테트라카르복실산 2 무수물, 탄소수가 6 ~ 50 의 지방족 테트라카르복실산 2 무수물, 및 탄소수가 6 ~ 36 의 지환식 테트라카르복실산 2 무수물에서 선택되는 화합물인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 탄소수에는, 카르복실기에 포함되는 탄소의 수도 포함한다.

[0157] 한층 더 구체적으로는, 탄소수가 8 ~ 36 의 방향족 테트라카르복실산 2 무수물로서 예를 들어 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물 (이하, 6FDA 라고도 기재한다), 5-(2,5-디옥소테트라하이드로-3-푸라닐)-3-메틸-시클로헥센-1,2디카르복실산 무수물, 피로멜리트산 2 무수물 (이하, PMDA 라고도 기재한다), 1,2,3,4-벤젠테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물 (이하, BTDA 라고도 기재한다), 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물 (이하, BPDA 라고도 기재한다), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 2 무수물 (이하, DSDA 라고도 기재한다), 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 메틸렌-4,4'-디프탈산 2 무수물, 1,1-에틸리덴-4,4'-디프탈산 2 무수물, 2,2-프로필리덴-4,4'-디프탈산 2 무수물, 1,2-에틸렌-4,4'-디프탈산 2 무수물, 1,3-트리메틸렌-4,4'-디프탈산 2 무수물, 1,4-테트라메틸렌-4,4'-디프탈산 2 무수물, 1,5-펜타메틸렌-4,4'-디프탈산 2 무수물, 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물 (이하, ODPA 라고도 기재한다), 4,4'-비페닐비스(트리멜리트산모노에스테르산 무수물) (이하, TAHQ 라고도 한다), 티오-4,4'-디프탈산 2 무수물, 술포닐-4,4'-디프탈산 2 무수물, 1,3-비스(3,4-디카르복시페닐)벤젠 2 무수물, 1,3-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 2 무수물, 1,4-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 2 무수물, 1,3-비스 [2-(3,4-디카르복시페닐)-2-프로필] 벤젠 2 무수물, 1,4-비스 [2-(3,4-디카르복시페닐)-2-프로필] 벤젠 2 무수물, 비스 [3-(3,4-디카르복시페녹시)페닐] 메탄 2 무수물, 비스 [4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐] 메탄 2 무수물, 2,2-비스 [3-(3,4-디카르복시페녹시)페닐] 프로판 2 무수물, 2,2-비스 [4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐] 프로판 2 무수물 (이하, BPADA 라고도 기재한다), 비스(3,4-디카르복시페녹시)디메틸실란 2 무수물, 1,3-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 2 무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 2 무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 2 무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,6,7-안트라센테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,7,8-페난트렌테트라카르복실산 2 무수물 등을 ;

[0158] 탄소수가 6 ~ 50 의 지방족 테트라카르복실산 2 무수물로서, 예를 들어 에틸렌테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물 등을 ;

[0159] 탄소수가 6 ~ 36 의 지환식 테트라카르복실산 2 무수물로서, 예를 들어 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물 (이하, CBDA 라고도 기재한다), 시클로펜탄테트라카르복실산 2 무수물, 시클로헥산-1,2,3,4-테트라카르복실산 2 무수물, 시클로헥산-1,2,4,5-테트라카르복실산 2 무수물 (이하, CHDA 라고 기재한다), 3,3',4,4'-비시클로헥실테트라카르복실산 2 무수물, 카르보닐-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 2 무수물, 메틸렌-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 2 무수물, 1,2-에틸렌-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 2 무수물, 1,1-에틸리덴-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 2 무수물, 2,2-프로필리덴-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 2 무수물, 옥시-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 2 무수물, 티오-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 2 무수물, 술포닐-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 2 무수물, 비시클로 [2,2,2] 옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 2 무수물, rel- [1S,5R,6R] -3-옥사비시클로 [3,2,1] 옥탄-2,4-디온-6-스피로-3'-(테트라하이드로푸란-2',5'-디온), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 무수물, 에틸렌글리콜-비스-(3,4-디카르복실산 무수물 페닐)에테르 등을, 각각 들 수 있다.

[0160] 그 중에서도, BTDA, PMDA, BPDA 및 TAHQ 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용하는 것이, CTE 의 저감, 내약품성의 향상, 유리 전이 온도 (Tg) 향상, 및 기계 신도 향상의 관점에서 바람직하다. 또, 투명성이 보다 높은 필름을 얻고자 하는 경우에는, 6FDA, ODPA 및 BPADA 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용하는 것이, 황색도의 저하, 복굴절률의 저하, 및 기계 신도 향상의 관점에서 바람직하다. 또, BPDA 가, 잔류 응력의 저감, 황색도의 저하, 복굴절률의 저하, 내약품성의 향상, Tg 향상, 및 기계 신도 향상의 관점에서 바람직하다. 또, CHDA 가, 잔류 응력의 저감, 및 황색도의 저하의 관점에서 바람직하다. 이들 중에서도, 고내약품성, 고 Tg 및 저 CTE 를 발현하는 강직 구조의 PMDA 및 BPDA 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상과, 황색도 및 복굴절률이 낮은, 6FDA, ODPA 및 CHDA 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 조합하여 사용하는 것이, 고내약품성, 잔류 응력 저하, 황색도 저하, 복굴절률의 저하, 및, 전체 광선 투과율의 향상의 관점에서 바람직하다.

[0161] 제 1 양태에 있어서의 수지 전구체는, 그 성능을 저해하지 않는 범위에서, 상기 서술한 테트라카르복실산 2 무수물에 더하여 디카르복실산을 사용함으로써, 폴리아미드이미드 전구체로 해도 된다. 이와 같은 전구체를 사용함으로써, 얻어지는 필름에 있어서, 기계 신도의 향상, 유리 전이 온도의 향상, 황색도의 저감 등의 제성능을 조정할 수 있다. 그러한 디카르복실산으로서 방향 고리를 갖는 디카르복실산 및 지환식 디카르복실산을 들 수 있다. 특히 탄소수가 8 ~ 36 의 방향족 디카르복실산, 및 탄소수가 6 ~ 34 의 지환식 디카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 탄소수에는, 카르복실기에 포함되는 탄소의 수도 포함한다.

[0162] 이들 중, 방향 고리를 갖는 디카르복실산이 바람직하다.

[0163] 구체적으로는, 예를 들어 이소프탈산, 테레프탈산, 4,4'-비페닐디카르복실산, 3,4'-비페닐디카르복실산, 3,3'-비페닐디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 2,3-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-술포닐비스벤조산, 3,4'-술포닐비스벤조산, 3,3'-술포닐비스벤조산, 4,4'-옥시비스벤조산, 3,4'-옥시비스벤조산, 3,3'-옥시비스벤조산, 2,2-비스(4-카르복시페닐)프로판, 2,2-비스(3-카르복시페닐)프로판, 2,2'-디메틸-4,4'-비페닐디카르복실산, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐디카르복실산, 2,2'-디메틸-3,3'-비페닐디카르복실산, 9,9-비스(4-(4-카르복시페녹시)페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(3-카르복시페녹시)페닐)플루오렌, 4,4'-비스(4-카르복시페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-카르복시페녹시)비페닐, 3,4'-비스(4-카르복시페녹시)비페닐, 3,4'-비스(3-카르복시페녹시)비페닐, 3,3'-비스(4-카르복시페녹시)비페닐, 3,3'-비스(3-카르복시페녹시)비페닐, 4,4'-비스(4-카르복시페녹시)-p-터페닐, 4,4'-비스(4-카르복시페녹시)-m-터페닐, 3,4'-비스(4-카르복시페녹시)-p-터페닐, 3,3'-비스(4-카르복시페녹시)-p-터페닐, 3,4'-비스(4-카르복시페녹시)-m-터페닐, 3,3'-비스(4-카르복시페녹시)-m-터페닐, 4,4'-비스(3-카르복시페녹시)-p-터페닐, 4,4'-비스(3-카르복시페녹시)-m-터페닐, 3,4'-비스(3-카르복시페녹시)-p-터페닐, 3,3'-비스(3-카르복시페녹시)-p-터페닐, 3,4'-비스(3-카르복시페녹시)-m-터페닐, 3,3'-비스(3-카르복시페녹시)-m-터페닐, 1,1-시클로부탄디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 4,4'-벤조페논디카르복실산, 1,3-페닐렌 2 아세트산, 1,4-페닐렌 2 아세트산 등 ; 및

[0164] 국제 공개 제2005/068535호 팜플렛에 기재된 5-아미노이소프탈산 유도체 등을 들 수 있다. 이들 디카르복실산을 폴리머에 실제로 공중합시키는 경우에는, 염화티오닐 등으로부터 유도되는 산 클로라이드체, 활성 에스테르체 등의 형태로 사용해도 된다.

[0165] 이들 중에서도, 테레프탈산이, YI 값의 저감, 및 Tg 의 향상의 관점에서 특히 바람직하다. 디카르복실산을 테트라카르복실산 2 무수물과 함께 사용하는 경우에는, 디카르복실산과 테트라카르복실산 2 무수물을 합한 전체의 몰수에 대해, 디카르복실산이 50 몰% 이하인 것이, 얻어지는 필름에 있어서의 내약품성의 관점에서 바람직하다.

[0166] <디아민>

[0167] 제 1 양태에 관련된 수지 전구체는, X_2 를 유도하는 디아민으로서 구체적으로는, 예를 들어 4,4-(디아미노디페닐)술폰 (이하, 4,4-DAS 라고도 기재한다), 3,4-(디아미노디페닐)술폰 및 3,3-(디아미노디페닐)술폰 (이하, 3,3-DAS 라고도 기재한다), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (이하, TFMB 라고도 기재한다), 2,2'-디메틸4,4'-디아미노비페닐 (이하, m-TB 라고도 기재한다), 1,4-디아미노벤젠 (이하 p-PD 라고도 기재한다), 1,3-디아미노벤젠 (이하 m-PD 라고도 기재한다), 4-아미노페닐4'-아미노벤조에이트 (이하, APAB 라고도 한다), 4,4'-디아미노벤조에이트 (이하, DABA 라고도 한다), 4,4'-(또는 3,4'-, 3,3'-, 2,4'-)디아미노디페닐에테르, 4,4'-(또는 3,3'-)디아미노디페닐술폰, 4,4'-(또는 3,3'-)디아미노디페닐술파이드, 4,4'-벤조페논디아민, 3,3'-벤조페논디아민, 4,4'-디(4-아미노페녹시)페닐술폰, 4,4'-디(3-아미노페녹시)페닐술폰, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2-비스 {4-(4-아미노페녹시)페닐} 프로판, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2',6,6'-테트라트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 비스 {(4-아미노페닐)-2-프로필} 1,4-벤젠, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-아미노페녹시페닐)플루오렌, 3,3'-디메틸벤지딘, 3,3'-디메톡시벤지딘 및 3,5-디아미노벤조산, 2,6-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리딘, 비스(4-아미노페닐-2-프로필)-1,4-벤젠, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(3,3'-TFDB), 2,2'-비스 [3(3-아미노페녹시)페닐] 헥사플루오로프로판(3-BDAF), 2,2'-비스 [4(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판(4-BDAF), 2,2'-비스(3-아미노페닐)헥사플루오로프로판(3,3'-6F), 2,2'-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판(4,4'-6F) 등의 방향족 디아민을 들 수 있다. 이들 중, 4,4-DAS, 3,3-DAS, 1,4-시클로헥산디아민, TFMB, 및 APAB 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용하는 것이, 황색도의 저하, CTE 의 저하, 높은 Tg 의 관점에서 바람직하다.

[0168] 제 1 양태에 관련된 수지 전구체의 수평균 분자량은, 3,000 ~ 1,000,000 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5,000 ~ 500,000, 더욱 바람직하게는 7,000 ~ 300,000, 특히 바람직하게는 10,000 ~ 250,000 이다. 그 분자량이 3,000 이상인 것이, 내열성 및 강도 (예를 들어 강신도) 를 양호하게 얻는 관점에서 바람직하고, 1,000,000 이하인 것이, 용매에 대한 용해성을 양호하게 얻는 관점, 도공 등의 가공 시에 소망하는 막두께로 번짐 없이 도공할 수 있는 관점에서 바람직하다. 높은 기계 신도를 얻는 관점에서는, 분자량은 50,000 이상인 것이 바람직하다. 본 개시에 있어서, 상기의 수평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피를 사용하여 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구해지는 값이다.

[0169] 제 1 양태에 관련된 수지 전구체는, 그 일부가 이미드화되어 있어도 된다. 수지 전구체의 이미드화는, 공지된 화학 이미드화 또는 열 이미드화에 의해, 실시할 수 있다. 이들 중 열 이미드화가 바람직하다. 구체적인 수법으로서는, 후술하는 방법에 의해 수지 조성물을 제작한 후, 용액을 130 ~ 200 ℃ 에서 5 분 ~ 2 시간 가열하는 방법이 바람직하다. 이 방법에 의해, 수지 전구체가 석출을 일으키지 않을 정도로 폴리머의 일부를 탈수 이미드화할 수 있다. 여기서, 가열 온도 및 가열 시간을 컨트롤함으로써, 이미드화율을 제어할 수 있다. 부분 이미드화를 함으로써, 수지 조성물의 실온 보관 시의 점도 안정성을 향상시킬 수 있다. 이미드화율의 범위로서는, 5 % ~ 70 % 가, 용액에 대한 용해성 및 보존 안정성의 관점에서 바람직하다.

[0170] 또, 상기 서술한 수지 전구체에, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈, N,N-디메틸포름아미드디에틸아세탈 등을 첨가하여 가열하고, 카르복실산의 일부, 또는 전부를 에스테르화해도 된다. 이렇게 함으로써, 수지 조성물의, 실온 보관 시의 점도 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0171] 제 1 양태에 있어서의 (b) 유기 용매는, 후술하는 제 2 양태에 있어서의 (b) 유기 용매와 동일하다.

[0172] <(d) 알콕시실란 화합물>

[0173] 다음으로, 제 1 양태에 관련된 (d) 의 알콕시실란 화합물에 대해 설명한다.

[0174] 제 1 양태에 관련된 알콕시실란 화합물은, 0.001 중량% NMP 용액으로 했을 때의 308 nm 의 흡광도가, 용액의 두께 1 cm 에 있어서, 0.1 이상 0.5 이하이다. 이 요건을 충족하면, 그 구조는 특별히 한정되지 않는다. 흡광도가 이 범위 내에 있음으로써, 얻어지는 수지막이, 높은 투명성을 유지한 채로, 레이저 박리를 용이하게

할 수 있다.

[0175] 상기 알콕시실란 화합물은, 예를 들어,

[0176] 산 2 무수물과 트리알콕시실란 화합물과의 반응,

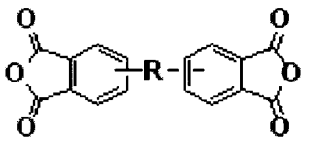
[0177] 산무수물과 트리알콕시실란 화합물과의 반응,

[0178] 아미노 화합물과 이소시아네이트트리알콕시실란 화합물과의 반응

[0179] 등에 의해, 합성할 수 있다. 상기 산 2 무수물, 산무수물, 및 아미노 화합물은, 각각, 방향족 고리 (특히 벤젠 고리) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0180] 제 1 양태에 관련된 알콕시실란 화합물은, 접착성의 관점에서, 하기 일반식 (1) :

[0181] [화학식 11]



(1)

[0182]

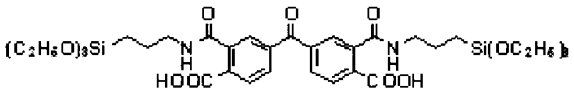
[0183] {식 중, R 은, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기를 나타낸다.} 로 나타내는 산 2 무수물과, 아미노트리알콕시실란 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물인 것이 바람직하다.

[0184] 제 1 양태에 있어서의 상기 산 2 무수물과 아미노트리알콕시실란의 반응은, 예를 들어, 2 몰의 아미노트리알콕시실란을 적당한 용매에 용해시켜 얻어진 용액에 1 몰의 산 2 무수물을 첨가하고, 바람직하게는 0 ℃ ~ 50 ℃ 의 반응 온도에 있어서, 바람직하게는 0.5 ~ 8 시간의 반응 시간으로 실시할 수 있다.

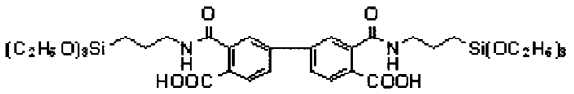
[0185] 상기 용매는, 원료 화합물 및 생성물이 용해되면 한정되지 않지만, 상기 (a) 폴리이미드 전구체와의 상용성의 관점에서, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, 에쿠아미드 M100 (상품명, 이데미츠 리테일 판매사 제조), 에쿠아미드 B100 (상품명, 이데미츠 리테일 판매사 제조) 등이, 바람직하다.

[0186] 제 1 양태에 관련된 알콕시실란 화합물은, 투명성, 접착성, 및 박리성의 관점에서, 하기 일반식 (2) ~ (4) :

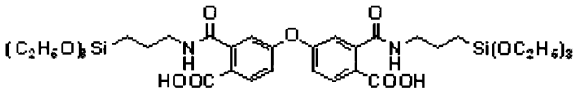
[0187] [화학식 12]



(2)



(3)



(4)

[0188]

[0189] 의 각각으로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.

[0190] 제 1 양태에 관련된 수지 조성물에 있어서의 (d) 알콕시실란 화합물의 함유량은, 충분한 접착성과 박리성이 발현되는 범위에서, 적절히 설계 가능하다. 바람직한 범위로서 (a) 폴리이미드 전구체 100 질량% 에 대해, (d) 알콕시실란 화합물을 0.01 ~ 20 질량% 의 범위를 예시할 수 있다.

[0191] (a) 폴리이미드 전구체 100 질량% 에 대한 (d) 알콕시실란 화합물의 함유량이 0.01 질량% 이상임으로써, 얻어지는 수지막에 있어서, 지지체와의 양호한 밀착성을 얻을 수 있다. (b) 알콕시실란 화합물의 함유량이 20

질량% 이하인 것이, 수지 조성물의 보존 안정성의 관점에서 바람직하다. (d) 알콕시실란 화합물의 함유량은, (a) 폴리이미드 전구체에 대해, 0.02 ~ 15 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 0.05 ~ 10 질량% 인 것이 더욱 바람직하고, 0.1 ~ 8 질량% 인 것이 특히 바람직하다.

[0192] <수지 조성물>

[0193] 본 발명의 제 2 양태가 제공하는 수지 조성물은,

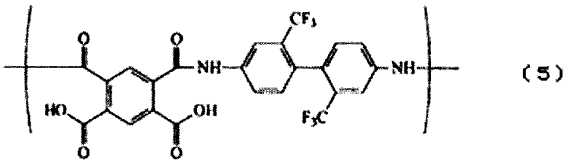
[0194] (a) 폴리이미드 전구체와 (b) 유기 용매를 함유한다.

[0195] 이하 각 성분을 순서대로 설명한다.

[0196] [(a) 폴리이미드 전구체]

[0197] 본 실시 형태에 있어서의 폴리이미드 전구체는, 하기 식 (5) 및 (6) 으로 나타내는 구조 단위를 갖는 공중합체, 또는, 상기 식 (5) 로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체와, 상기 식 (2) 로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체의 혼합물이다. 그리고, 본 실시 형태에 있어서의 폴리이미드 전구체는, 상기 (a) 폴리이미드 전구체의 전체 중, 분자량 1,000 미만의 폴리이미드 전구체 분자의 함유량이, 5 질량% 미만인 것을 특징으로 한다.

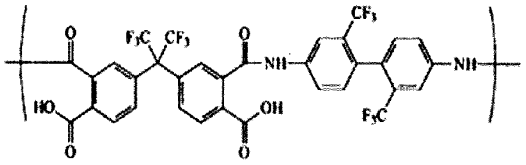
[0198] [화학식 13]



(5)

[0199]

[0200] [화학식 14]



(6)

[0201]

[0202] 여기서, 상기 공중합체의 구조 단위 (5) 와 (6) 의 비 (몰비) 는, 얻어지는 경화물의 열선 팽창률 (이하, CTE 라고도 한다), 잔류 응력, 황색도 (이하, YI 라고도 한다) 의 관점에서 (5) : (6) = 95 : 5 ~ 40 : 60 이 바람직하다. 또, YI 의 관점에서 (5) : (6) = 90 : 10 ~ 50 : 50 이 보다 바람직하고, CTE, 잔류 응력의 관점에서 (5) : (6) = 95 : 5 ~ 50 : 50 이 더욱 바람직하다. 상기 식 (5) 및 (6) 의 비는, 예를 들어, 1H-NMR 스펙트럼의 결과로부터 구할 수 있다. 또, 공중합체는, 블록 공중합체이거나 랜덤 공중합체여도 된다.

[0203] 또, 상기 폴리이미드 전구체의 혼합물의 상기 식 (5) 로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체와, 상기 식 (6) 으로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체의 중량비는, 얻어지는 경화물의 CTE, 잔류 응력의 관점에서 (5) : (6) = 95 : 5 ~ 40 : 60 이 바람직하고, CTE 의 관점에서 (5) : (6) = 95 : 5 ~ 50 : 50 이 보다 바람직하다.

[0204] 본 발명의 폴리이미드 전구체 (공중합체) 는, 피로멜리트산 2 무수물 (이하, PMDA 라고도 한다), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물 (이하, 6FDA 라고도 한다) 및, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (이하, TFMB 라고도 한다) 을 중합시킴으로써 얻을 수 있다. 즉, PMDA 와 TMFB 가 중합함으로써 구조 단위 (5) 를 형성하고, 6FDA 와 TFMB 가 중합함으로써 구조 단위 (6) 을 형성한다.

[0205] PMDA 를 사용함으로써, 얻어지는 경화물이 양호한 내열성을 발현하고, 또한 잔류 응력을 작게 할 수 있다고 생각된다.

[0206] 6FDA 를 사용함으로써, 얻어지는 경화물이 양호한 투명성을 발현하고, 또한 투과율을 높게, YI 를 작게 할 수

있다고 생각된다.

[0207] 또한, 상기 원료 테트라카르복실산 (PMDA, 6FDA) 으로서는, 통상적으로 이들의 산무수물을 사용하지만, 이들의 산 또는 이들의 다른 유도체를 사용할 수도 있다.

[0208] 또, TFMB 를 사용함으로써, 얻어지는 경화물이 양호한 내열성과 투명성을 발현할 수 있다고 생각된다.

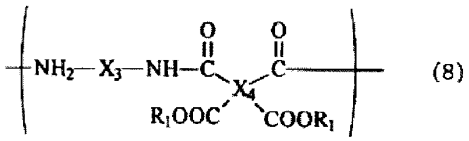
[0209] 상기 구조 단위 (5) 및 (6) 의 비는, 테트라카르복실산류인, PMDA 와 6FDA 의 비율을 변경함으로써, 조정할 수 있다.

[0210] 본 발명의 폴리이미드 전구체 (혼합물) 는, PMDA 와 TFMB 의 중합체와 6FDA 와 TFMB 의 중합체를 혼합함으로써 얻을 수 있다. 즉, PMDA 와 TFMB 의 중합체는 구조 단위 (5) 를 가지며, 6FDA 와 TFMB 의 중합체는 구조 단위 (6) 을 갖는다.

[0211] 본 실시 형태에 관련된 폴리이미드 전구체 (공중합체) 에 있어서는, 상기 구조 단위 (5) 및 (6) 의 합계 질량이, 수지의 총 질량 기준으로, 30 질량% 이상인 것이, 저 CTE, 저잔류 응력의 관점에서 바람직하고, 또한, 70 질량% 이상이, 저 CTE 의 관점에서 바람직하다. 가장 바람직하게는 100 질량% 이다.

[0212] 또, 본 실시 형태에 관련된 수지 전구체는, 필요에 따라, 성능을 저해하지 않는 범위에서, 하기 일반식 (8) 로 나타내는 구조를 갖는 구조 단위 (8) 을 추가로 함유해도 된다.

[0213] [화학식 15]



(8)

[0214]

[0215] {식 중, 복수 존재하는 R_1 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 1 가의 지방족 탄화수소, 또는 1 가의 방향족기이며, 복수 존재해도 된다. X_3 은, 각각 독립적으로, 탄소수 4 ~ 32 의 2 가의 유기기이며, 복수 존재해도 된다. X_4 는, 각각 독립적으로, 탄소수 4 ~ 32 의 4 가의 유기기이며, 그리고 t 는 1 ~ 100 의 정수이다.}

[0216] 구조 단위 (8) 은, 산 2 무수물 : PMDA 및/또는 6FDA 및, 디아민 : TFMB 에서 유래하는 폴리이미드 전구체 이외의 구조를 갖는 것이다.

[0217] 구조 단위 (8) 에 있어서, R_1 은, 바람직하게는 수소 원자이다. 또 X_3 은, 내열성, YI 값의 저감과 전체 광선 투과율의 관점에서, 바람직하게는 2 가의 방향족기 또는 지환식기이다. 또 X_4 는, 내열성, YI 값의 저감과 전체 광선 투과율의 관점에서, 바람직하게는 2 가의 방향족기 또는 지환식기이다. 유기기 X_1, X_2 및 X_4 는, 서로, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0218] 본 실시 형태에 관련된 수지 전구체에 있어서의 구조 단위 (8) 의 질량 비율은, 전체 수지 구조 중의 80 질량% 이하, 바람직하게는 70 질량% 이하인 것이, YI 값과 전체 광선 투과율의 산소 의존성의 저하의 관점에서 바람직하다.

[0219] 본 발명의 폴리아미드산 (폴리이미드 전구체) 의 분자량은, 중량 평균 분자량으로 10000 ~ 500000 이 바람직하고, 10000 ~ 300000 이 보다 바람직하고, 20000 ~ 200000 이 특히 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10000 보다 작으면, 도포한 수지 조성물을 가열하는 공정에 있어서, 수지막에 크랙이 발생하는 경우가 있고, 또 형성할 수 있어도 기계 특성이 부족해질 우려가 있다. 중량 평균 분자량이 500000 보다 크면, 폴리아미드산의 합성 시에 중량 평균 분자량을 컨트롤하는 것이 어렵고, 또 적당한 점도의 수지 조성물을 얻는 것이 어려워질 우려가 있다. 본 개시에서, 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피를 이용하여, 표준 폴리스티렌 환산으로 구해지는 값이다.

[0220] 또, 본 실시 형태에 관련된 폴리이미드 수지 전구체의 수평균 분자량은, 3000 ~ 1000000 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5000 ~ 500000, 더욱 바람직하게는 7000 ~ 300000, 특히 바람직하게는 10000 ~ 250000 이다. 그 분자량이 3000 이상인 것이, 내열성이나 강도 (예를 들어 강신도) 를 양호하게 얻는 관점에서 바

람직하고, 1000000 이하인 것이, 용매에 대한 용해성을 양호하게 얻는 관점, 도공 등의 가공 시에 소망하는 막두께로 번짐없이 도공할 수 있는 관점에서 바람직하다. 높은 기계 신도를 얻는 관점에서는, 분자량은 50000 이상인 것이 바람직하다. 본 개시에서, 수평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피를 이용하여, 표준 폴리스티렌 환산으로 구해지는 값이다.

[0221] 바람직한 양태에 있어서, 수지 전구체는, 일부 이미드화되어 있어도 된다.

[0222] 폴리이미드 전구체의 전체량에 대한, 분자량 1,000 미만의 폴리이미드 전구체 분자의 함유량은, 그 폴리이미드 전구체를 용해한 용액을 사용하여, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (이하, GPC 라고도 한다) 측정하고, 그 피크 면적으로부터 산출할 수 있다.

[0223] 이 분자량 1,000 미만의 분자가 잔존하는 것은, 합성 시에 사용하는 용매의 수분량이 관여하고 있다고 생각된다. 즉, 그 수분의 영향으로, 일부의 산 2 무수물 모노머의 산무수물기가 가수 분해되어 카르복실기가 되고, 고분자량화되지 않고 저분자 상태로 잔존한다고 생각된다.

[0224] 그리고, 그 용매의 수분량은, 사용하는 용매의 그레이드 (탈수 그레이드 또는 범용 그레이드, 등), 용매 용기 (병, 18 ℓ 캔, 캐니스터캔, 등), 용매 보관 상태 (희가스 봉입 완료 또는 무, 등), 개봉으로부터 사용까지의 시간 (개봉 후 바로 사용, 개봉 후 시간 경과 후 사용, 등), 등이 관여한다고 생각된다. 또, 합성 전의 반응기의 희가스 치환, 합성 중의 희가스 유입의 유무, 등도 관여한다고 생각된다.

[0225] 분자량 1,000 미만의 폴리이미드 전구체 분자의 함유량은, 그 폴리이미드 전구체를 사용한 수지 조성물을 경화한 폴리이미드 수지막의 잔류 응력, 그 폴리이미드 수지막 상에 형성한 무기막의 Haze 의 관점에서, 폴리이미드 전구체의 전체량에 대해 5 % 미만인 것이 바람직하고, 1 % 미만인 것이 더욱 바람직하다.

[0226] 이들의 항목이, 분자량 1,000 미만의 분자의 함유량이 상기 범위 내인 경우, 양호한 이유는 불명확하지만, 저분자 성분이 관여하고 있다고 생각된다.

[0227] 그리고, 본 발명의 실시에 관련된 수지 조성물의 수분량은, 3000 ppm 이하인 것을 특징으로 한다.

[0228] 그 수지 조성물의 수분량은, 수지 조성물의 보존 시의 점도 안정성의 관점에서, 3000 ppm 이하인 것이 바람직하고, 1000 ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 500 ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0229] 이 항목이 수지 조성물의 수분량이 상기 범위 내인 경우, 양호한 이유는 불명확하지만, 그 수분이 폴리이미드 전구체의 분해 재결합에 관여하고 있다고 생각된다.

[0230] 본 실시 형태의 수지 전구체는, 잔류 응력이 10 ㎛ 막두께로 20 MPa 이하인 폴리이미드 수지를 형성할 수 있기 때문에, 무색 투명 폴리이미드 기판 상에 TFT 소자 장치를 구비한 디스플레이 제조 공정에 적용하기 쉽다.

[0231] 또, 바람직한 양태에 있어서, 수지 전구체는 이하의 특성을 갖는다.

[0232] 수지 전구체를 용매 (예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈) 에 용해하여 얻어지는 용액을 지지체의 표면에 도포한 후, 그 용액을 질소 분위기하 300 ~ 550 ℃ (예를 들어 380 ℃) 에서 가열 (예를 들어 1 시간) 함으로써 그 수지 전구체를 이미드화하여 얻어지는 수지에 있어서, 15 ㎛ 막두께에서의 황색도가 14 이하이다.

[0233] 수지 전구체를 용매 (예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈) 에 용해하여 얻어지는 용액을 지지체의 표면에 도포한 후, 그 용액을 질소 분위기하 (예를 들어 산소 농도 2000 ppm 이하) 300 ~ 500 ℃ (예를 들어 380 ℃) 에서 가열 (예를 들어 1 시간) 함으로써 그 수지 전구체를 이미드화하여 얻어지는 수지에 있어서, 잔류 응력이 25 MPa 이하이다.

[0234] <수지 전구체의 제조>

[0235] 본 발명의 폴리이미드 전구체 (폴리아미드산) 는, 종래 공지된 합성 방법으로 합성할 수 있다. 예를 들어, 용매에 소정량의 TFMB 를 용해시킨 후, 얻어진 디아민 용액에, PMDA, 및 6FDA 를 각각 소정량 첨가하여, 교반한다.

[0236] 각 모노머 성분을 용해시킬 때는, 필요에 따라 가열해도 된다. 반응 온도는 -30 ~ 200 ℃ 가 바람직하고, 20 ~ 180 ℃ 가 보다 바람직하고, 30 ~ 100 ℃ 가 특히 바람직하다. 그대로 실온 (20 ~ 25 ℃), 또는 적당한 반응 온도에서 교반을 계속하고, GPC 로 원하는 분자량이 된 것을 확인한 시점을 반응의 종점으로 한다. 상기 반응은, 통상적으로 3 ~ 100 시간으로 완료할 수 있다.

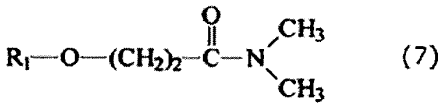
[0237] 또, 상기 서술한 바와 같은 폴리아미드산에, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈 또는 N,N-디메틸포름아미드디에

틸아세탈을 첨가하여 가열함으로써, 카르복실산의 일부, 또는 전부를 에스테르화함으로써, 수지 전구체와 용매를 포함하는 용액의, 실온 보관 시의 점도 안정성을 향상시킬 수도 있다. 이들 에스테르 변성 폴리아미드산은, 그 밖에, 상기 서술한 테트라카르복실산 무수물을 미리 산무수물기에 대해 1 당량의 1 가의 알코올과 반응시킨 후, 염화티오닐이나 디시클로헥실카르보디이미드 등의 탈수 축합제와 반응시킨 후, 디아민과 축합 반응시키는 것으로도 얻을 수 있다.

[0238] 그리고, 상기 반응의 용매로서는, 디아민, 테트라카르복실산류 및 생성된 폴리아미드산을 용해할 수 있는 용매이면 특별히 제한은 되지 않는다. 이와 같은 용매의 구체예로서는, 비프로톤성 용매, 페놀계 용매, 에테르 및 글리콜계 용매 등을 들 수 있다.

[0239] 구체적으로는, 비프로톤성 용매로서는, N,N-디메틸포름아미드 (DMF), N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc), N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), N-메틸카프로락탐, 1,3-디메틸이미다졸리디논, 테트라메틸우레아, 하기 일반식 (7) 로 나타내는, 에쿠아미드 M100 (상품명 : 이데미츠 흥산사 제조) 및 에쿠아미드 B100 (상품명 : 이데미츠 흥산사 제조)

[0240] [화학식 16]



(7)

[0241]

[0242] (M100 : R_1 = 메틸기, B100 : R_1 = n-부틸기)

[0243] 등의 아미드계 용매 ; γ-부티로락톤, γ-발레로락톤 등의 락톤계 용매 ; 헥사메틸포스포릭아미드, 헥사메틸포스핀트리아미드 등의 함인계 아미드계 용매 ; 디메틸술폰, 디메틸술폭시드, 술포란 등의 함황계 용매 ; 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등의 케톤계 용매 ; 피콜린, 피리딘 등의 3 급 아민계 용매 ; 아세트산(2-메톡시-1-메틸에틸) 등의 에스테르계 용매 등을 들 수 있다. 페놀계 용매로서는, 페놀, O-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-자일레놀, 2,4-자일레놀, 2,5-자일레놀, 2,6-자일레놀, 3,4-자일레놀, 3,5-자일레놀 등을 들 수 있다. 에테르 및 글리콜계 용매로서는, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 1,2-비스(2-메톡시에톡시)에탄, 비스 [2-(2-메톡시에톡시)에틸] 에테르, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산 등을 들 수 있다.

[0244] 이들 중에서도, 상압에 있어서의 비점은, 60 ~ 300 ℃ 가 바람직하고, 140 ~ 280 ℃ 가 보다 바람직하고, 170 ~ 270 ℃ 가 특히 바람직하다. 비점이 300 ℃ 보다 높으면 건조 공정이 장시간 필요해지고, 60 ℃ 보다 낮으면 건조 공정에 있어서 수지막의 표면에 거침이 발생하거나, 수지막 중에 기포가 혼입되거나 하여, 균일한 막이 얻어지지 않을 가능성이 있다. 이와 같이, 유기 용제의 비점이 170 ~ 270 ℃ 인 것 및, 20 ℃ 에 있어서의 증기압이 250 Pa 이하인 것이, 용해성 및, 도공 시 에지 크레이터링의 관점에서 바람직하다. 보다 구체적으로는, N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, 상기 에쿠아미드 M100 및, 에쿠아미드 B100, 등을 들 수 있다.
이들의 반응 용매는 단독으로 또는 2 종류 이상 혼합하여 사용해도 된다.

[0245] 본 발명의 폴리이미드 전구체 (폴리아미드산) 는, 통상적으로, 상기 반응 용매를 용매로 하는 용액 (이하, 폴리아미드산 용액이라고도 한다) 으로서 얻어진다. 얻어진 폴리아미드산 용액의 전체량에 대한 폴리아미드산 성분 (수지 불휘발분 : 이하, 용질이라고 한다) 의 비율은, 도막 형성성의 관점에서 5 ~ 60 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 50 질량% 가 더욱 바람직하고, 10 ~ 40 질량% 가 특히 바람직하다.

[0246] 상기 폴리아미드산 용액의 용액 점도는, 25 ℃ 에서 500 ~ 200000 mPa·s 가 바람직하고, 2000 ~ 100000 mPa·s 가 보다 바람직하고, 3000 ~ 30000 mPa·s 가 특히 바람직하다. 용액 점도는, E 형 점도계 (토키 산업 주식회사 제조 VISCONICEHD) 를 사용하여 측정할 수 있다. 용액 점도가 300 mPa·s 보다 낮으면 막형성 시의 도포가 하기 어렵고, 200000 mPa·s 보다 높으면 합성 시의 교반이 곤란해진다는 문제가 생길 우려가 있다.
그러나, 폴리아미드산 합성 시에 용액이 고점도가 되었다고 해도, 반응 종료 후에 용매를 첨가하여 교반함으로써, 취급성이 좋은 점도의 폴리아미드산 용액을 얻는 것도 가능하다. 본 발명의 폴리이미드는, 상기 폴리이미드 전구체를 가열하여, 탈수 폐환함으로써 얻어진다.

[0247] <수지 조성물>

[0248] 본 발명의 다른 양태는, 전술한 (a) 폴리이미드 전구체와 (b) 유기 용제를 함유하는, 수지 조성물을 제공한다.

수지 조성물은, 전형적으로는 바니시이다.

[0249] [(b) 유기 용제]

[0250] (b) 유기 용제는, 본 발명의 폴리이미드 전구체 (폴리아미드산) 를 용해할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없고, 이와 같은 (b) 유기 용제로서는 상기 (a) 폴리이미드 전구체의 합성 시에 사용할 수 있는 용매를 사용할 수 있다. (b) 유기 용제는 (a) 폴리아미드산의 합성 시에 사용되는 용매와 동일하거나 상이해도 된다.

[0251] (b) 성분은, 수지 조성물의 고형분 농도가 3 ~ 50 질량% 가 되는 양으로 하는 것이 바람직하다. 수지 조성물의 점도 (25 ℃) 로서는, 500 mPa·s ~ 100000 mPa·s 가 되도록 조정하여 첨가하는 것이 바람직하다.

[0252] 본 실시 형태에 관련된 수지 조성물은, 실온 보존 안정성이 우수하고, 실온에서 2 주간 보존했을 경우의 바니시의 점도 변화율은, 초기 점도에 대해 10 % 이하이다. 실온 보존 안정성이 우수하면, 냉동 보관이 불필요해져, 핸들링하기 쉬워진다.

[0253] [그 밖의 성분]

[0254] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 (a), (b) 성분 외에 알콕시실란 화합물, 계면 활성제 또는 레벨링제 등을 함유해도 된다.

[0255] (알콕시실란 화합물)

[0256] 본 실시 형태에 관련된 수지 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드가, 플렉시블 디바이스 등의 제조 프로세스에 있어서, 지지체와의 사이의 밀착성을 충분한 것으로 하기 위해서, 수지 조성물은, 폴리이미드 전구체 100 질량% 에 대해 알콕시실란 화합물을 0.01 ~ 20 질량% 를 함유할 수 있다.

[0257] 폴리이미드 전구체 100 질량% 에 대한 알콕시실란 화합물의 함유량이 0.01 질량% 이상임으로써, 지지체와의 양호한 밀착성을 얻을 수 있다. 또 알콕시실란 화합물의 함유량이 20 질량% 이하인 것이, 수지 조성물의 보존 안정성의 관점에서 바람직하다. 알콕시실란 화합물의 함유량은, 폴리이미드 전구체에 대해, 0.02 ~ 15 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 0.05 ~ 10 질량% 인 것이 더욱 바람직하고, 0.1 ~ 8 질량% 인 것이 특히 바람직하다.

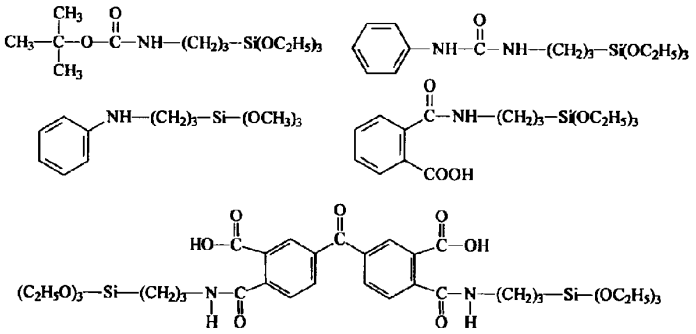
[0258] 본 실시 형태에 관련된 수지 조성물의 첨가제로서 알콕시실란 화합물을 사용함으로써, 수지 조성물의 도공성 (줄무늬 얼룩 억제) 을 향상하고, 얻어지는 경화 막의 YI 값의 큐어 시 산소 농도 의존성을 저하시킬 수 있다.

[0259] 알콕시실란 화합물로서는, 예를 들어 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 (신에츠 화학공업 주식회사 제조 : 상품명 KBM803, 칫소 주식회사 제조 : 상품명 사이라에이스 S810), 3-메르캅토프로필트리에톡시실란 (아즈막스 주식회사 제조 : 상품명 SIM6475.0), 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란 (신에츠 화학공업 주식회사 제조 : 상품명 LS1375, 아즈막스 주식회사 제조 : 상품명 SIM6474.0), 메르캅토메틸트리메톡시실란 (아즈막스 주식회사 제조 : 상품명 SIM6473.5C), 메르캅토메틸메틸디메톡시실란 (아즈막스 주식회사 제조 : 상품명 SIM6473.0), 3-메르캅토프로필디에톡시메톡시실란, 3-메르캅토프로필에톡시디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리프로폭시실란, 3-메르캅토프로필디에톡시프로폭시실란, 3-메르캅토프로필에톡시디프로폭시실란, 3-메르캅토프로필디메톡시프로폭시실란, 3-메르캅토프로필메톡시디프로폭시실란, 2-메르캅토에틸트리메톡시실란, 2-메르캅토에틸디에톡시메톡시실란, 2-메르캅토에틸에톡시디메톡시실란, 2-메르캅토에틸트리프로폭시실란, 2-메르캅토에틸트리프로폭시실란, 2-메르캅토에틸에톡시디프로폭시실란, 2-메르캅토에틸디메톡시프로폭시실란, 2-메르캅토에틸메톡시디프로폭시실란, 4-메르캅토부틸트리메톡시실란, 4-메르캅토부틸트리에톡시실란, 4-메르캅토부틸트리프로폭시실란, N-(3-트리에톡시실릴프로필)우레아 (신에츠 화학공업 주식회사 제조 : 상품명 LS3610, 아즈막스 주식회사 제조 : 상품명 SIU9055.0), N-(3-트리메톡시실릴프로필)우레아 (아즈막스 주식회사 제조 : 상품명 SIU9058.0), N-(3-디에톡시메톡시실릴프로필)우레아, N-(3-에톡시디메톡시실릴프로필)우레아, N-(3-트리프로폭시실릴프로필)우레아, N-(3-디에톡시프로폭시실릴프로필)우레아, N-(3-에톡시디프로폭시실릴프로필)우레아, N-(3-디메톡시프로폭시실릴프로필)우레아, N-(3-메톡시디프로폭시실릴프로필)우레아, N-(3-트리메톡시실릴에틸)우레아, N-(3-에톡시디메톡시실릴에틸)우레아, N-(3-트리프로폭시실릴에틸)우레아, N-(3-트리프로폭시실릴에틸)우레아, N-(3-에톡시디프로폭시실릴에틸)우레아, N-(3-디메톡시프로폭시실릴에틸)우레아, N-(3-메톡시디프로폭시실릴에틸)우레아, N-(3-트리메톡시실릴부틸)우레아, N-(3-트리에톡시실릴부틸)우레아, N-(3-트리프로폭시실릴부틸)우레아, 3-(m-아미노페녹시)프로필트리메톡시실란 (아즈막스 주식회사 제조 : 상품명 SLA0598.0), m-아미노페닐트리메톡시실란 (아즈막스 주식회사 제조 : 상품명 SLA0599.0), p-아미노페닐트리메톡시실란 (아즈막스 주식회사 제조 : 상품명 SLA0599.1) 아미노페닐트리메톡시실란 (아즈막스 주식회사 제조

: 상품명 SLA0599.2), 2-(트리메톡시실릴에틸)피리딘 (아즈막스 주식회사 제조 : 상품명 SIT8396.0), 2-(트리에톡시실릴에틸)피리딘, 2-(디메톡시실릴메틸에틸)피리딘, 2-(디에톡시실릴메틸에틸)피리딘, (3-트리에톡시실릴프로필)-t-부틸카르바메이트, (3-글리시독시프로필)트리에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라-i-프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란, 테트라-i-부톡시실란, 테트라-t-부톡시실란, 테트라키스(메톡시에톡시실란), 테트라키스(메톡시-n-프로폭시실란), 테트라키스(에톡시에톡시실란), 테트라키스(메톡시에톡시에톡시실란), 비스(트리메톡시실릴)에탄, 비스(트리메톡시실릴)헥산, 비스(트리에톡시실릴)메탄, 비스(트리에톡시실릴)에탄, 비스(트리에톡시실릴)에틸렌, 비스(트리에톡시실릴)옥탄, 비스(트리에톡시실릴)옥타디엔, 비스 [3-(트리에톡시실릴)프로필] 디술파이드, 비스 [3-(트리에톡시실릴)프로필] 테트라술파이드, 디-t-부톡시디아세톡시실란, 디-i-부톡시알루미녹시트리에톡시실란, 비스(펜타디오네이트)티탄-O,O'-비스(옥시에틸)-아미노프로필트리에톡시실란, 페닐실란트리올, 메틸페닐실란디올, 에틸페닐실란디올, n-프로필페닐실란디올, 이소프로필페닐실란디올, n-부틸디페닐실란디올, 이소부틸페닐실란디올, tert-부틸페닐실란디올, 디페닐실란디올, 디메톡시디페닐실란, 디에톡시디페닐실란, 디메톡시디-p-톨릴실란, 에틸메틸페닐실란올, n-프로필메틸페닐실란올, 이소프로필메틸페닐실란올, n-부틸메틸페닐실란올, 이소부틸메틸페닐실란올, tert-부틸메틸페닐실란올, 에틸n-프로필페닐실란올, 에틸이소프로필페닐실란올, n-부틸에틸페닐실란올, 이소부틸에틸페닐실란올, tert-부틸에틸페닐실란올, 메틸디페닐실란올, 에틸디페닐실란올, n-프로필디페닐실란올, 이소프로필디페닐실란올, n-부틸디페닐실란올, 이소부틸디페닐실란올, tert-부틸디페닐실란올, 트리페닐실란올, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, γ-아미노프로필트리에톡시실란, γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-아미노프로필트리프로폭시실란, γ-아미노프로필트리부톡시실란, γ-아미노에틸트리에톡시실란, γ-아미노에틸트리메톡시실란, γ-아미노에틸트리프로폭시실란, γ-아미노에틸트리부톡시실란, γ-아미노부틸트리에톡시실란, γ-아미노부틸트리메톡시실란, γ-아미노부틸트리프로폭시실란, γ-아미노부틸트리부톡시실란 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 사용하거나, 복수종을 조합하여 사용해도 된다.

[0260] 알콕시실란 화합물로서는, 수지 조성물의 도공성 (줄무늬 억제), 큐어 공정 시의 산소 농도에 의한 YI 값 및 전체 광선 투과율에 대한 영향의 관점에서, 상기 한 것 중에서도, 수지 조성물의 보존 안정성을 확보하는 관점에서, 페닐실란트리 올, 트리메톡시페닐실란, 트리메톡시(p-톨릴)실란, 디페닐실란디올, 디메톡시디페닐실란, 디에톡시디페닐실란, 디메톡시디-p-톨릴실란, 트리페닐실란올 및 하기 구조의 각각으로 나타내는 알콕시실란 화합물에서 선택되는 1 종 이상이 바람직하다.

[0261] [화학식 17]



[0262]

[0263] (계면 활성제 또는 레벨링제)

[0264] 또, 계면 활성제 또는 레벨링제를 수지 조성물에 첨가함으로써, 도포성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로는, 도포 후의 줄무늬의 발생을 방지할 수 있다.

[0265] 이와 같은 계면 활성제 또는 레벨링제로서는,

[0266] 실리콘계 계면 활성제 : 오르가노실록산 폴리머 KF-640, 642, 643, KP341, X-70-092, X-70-093, KBM303, KBM403, KBM803 (이상, 상품명, 신에츠 화학 공업사 제조), SH-28PA, SH-190, SH-193, SZ-6032, SF-8428, DC-

57, DC-190 (이상, 상품명, 토오레·다우코닝·실리콘사 제조), SILWET L-77, L-7001, FZ-2105, FZ-2120, FZ-2154, FZ-2164, FZ-2166, L-7604 (이상, 상품명, 닛폰 유니카사 제조), DBE-814, DBE-224, DBE-621, CMS-626, CMS-222, KF-352A, KF-354L, KF-355A, KF-6020, DBE-821, DBE-712 (Gelest), BYK-307, BYK-310, BYK-378, BYK-333 (이상, 상품명, 빅케미·재팬 제조), 그라놀 (상품명, 쿄에이샤 화학사 제조), 등을 들 수 있고,

[0267] 불소계 계면 활성제 : 메가팍크 F171, F173, R-08 (다이닛폰 잉크 화학공업 주식회사 제조, 상품명), 플로라드 FC4430, FC4432 (스미토모 3M 주식회사, 상품명), 등을 들 수 있고,

[0268] 그 밖의 비이온 계면 활성제 : 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌옥털페놀에테르, 등을 들 수 있다.

[0269] 이들의 계면 활성제 중에서도, 수지 조성물의 도공성 (줄무늬 억제) 의 관점에서, 실리콘계 계면 활성제, 불소계 계면 활성제가 바람직하고, 큐어 공정 시의 산소 농도에 의한 YI 값 및 전체 광선 투과율에 대한 영향의 관점에서, 실리콘계 계면 활성제가 바람직하다.

[0270] 계면 활성제 또는 레벨링제를 사용하는 경우, 그 합계의 배합량은, 수지 조성물 중의 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.001 ~ 5 질량부가 바람직하고, 0.01 ~ 3 질량부가 보다 바람직하다.

[0271] 그리고, 상기 서술한 수지 조성물을 제작한 후, 용액을 130 ~ 200 ℃ 에서 5 분 ~ 2 시간 가열함으로써, 폴리머가 석출을 일으키지 않을 정도로 폴리머의 일부를 탈수 이미드화해도 된다. 온도와 시간의 컨트롤에 의해, 이미드화율은 제어할 수 있다. 부분 이미드화를 함으로써, 수지 전구체 용액의 실온 보관 시의 점도 안정성을 향상시킬 수 있다. 이미드화율의 범위로서는, 5 % ~ 70 % 가 용액에 대한 수지 전구체의 용해성과 용액의 보존 안정성의 관점에서 바람직하다.

[0272] 본 발명의 수지 조성물의 제조 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, (a) 폴리아미드산을 합성했을 때에 사용한 용매와 (b) 유기 용제가 동일한 경우에는, 합성한 폴리아미드산 용액을 수지 조성물로 할 수 있다. 또, 필요에 따라, 실온 (25 ℃) ~ 80 ℃ 의 온도 범위에서, (b) 유기 용제 및 다른 첨가제를 첨가하여, 교반 혼합해도 된다. 이 교반 혼합은 교반 날개를 구비한 쓰리 원 모터 (신토 화학 주식회사 제조), 자전 공전 믹서 등의 장치를 사용할 수 있다. 또 필요에 따라 40 ~ 100 ℃ 의 열을 가해도 된다.

[0273] 또, (a) 폴리아미드산을 합성했을 때에 사용한 용매와 (b) 유기 용제가 상이한 경우에는, 합성한 폴리아미드산 용액 중의 용매를, 재침전이나 용매 증류 제거의 방법에 의해 제거하고, (a) 폴리아미드산을 얻은 후에, 실온 ~ 80 ℃ 의 온도 범위에서, (b) 유기 용제 및 필요에 따라 다른 첨가제를 첨가하여, 교반 혼합해도 된다.

[0274] 본 발명의 수지 조성물은, 액정 디스플레이, 유기 일렉트로 루미네선스 디스플레이, 필드 에미션 디스플레이, 전자 페이퍼 등의 표시 장치의 투명 기판을 형성하기 위해서 사용할 수 있다. 구체적으로는, 박막 트랜지스터 (TFT) 의 기판, 컬러 필터의 기판, 투명 도전막 (ITO, Indium Thin Oxide) 의 기판 등을 형성하기 위해서 사용할 수 있다.

[0275] 또, 바람직한 양태에 있어서, 수지 조성물은 이하의 특성을 갖는다.

[0276] 본 발명의 제 1 양태에서는, 수지 조성물을 지지체의 표면에 도포한 후, 그 수지 조성물에 포함되는 폴리이미드 전구체를 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드가 나타내는, 지지체와의 잔류 응력이 -5 MPa 이상, 10 MPa 이하이다.

[0277] 또, 제 1 양태의 수지 조성물에 포함되는 알콕시실란 화합물은, 0.001 질량% 의 NMP 용액으로 했을 때의 308 nm 의 흡광도가, 용액의 두께 1 cm 에 있어서 0.1 이상, 0.5 이하이다.

[0278] 또, 본 발명의 제 2 양태에서는, 수지 조성물을 지지체의 표면에 도포한 후, 그 수지 조성물을 질소 분위기하 300 ℃ ~ 550 ℃ 에서 가열함으로써 (또는 산소 농도 2000 ppm 이하에서 380 ℃ 에서 가열함으로써) 수지 조성물에 포함되는 수지 전구체를 이미드화하여 얻어지는 수지가 나타내는 15 ㎛ 막두께에서의 황색도가 14 이하이다.

[0279] 제 2 양태의 수지 조성물을 지지체의 표면에 도포한 후, 그 수지 조성물을 질소 분위기하 300 ℃ ~ 500 ℃ 에서 가열함으로써 (또는 질소 분위기하 380 ℃ 에서 가열함으로써) 수지 조성물에 포함되는 수지 전구체를 이미드화하여 얻어지는 수지가 나타내는 잔류 응력이 25 MPa 이하이다.

[0280] <수지 필름>

[0281] 본 발명의 다른 양태는, 전술한 수지 전구체의 경화물, 또는 전술한 전구체 혼합물의 경화물, 또는 전술한 수지 조성물의 경화물인 수지 필름을 제공한다.

[0282] 또, 본 발명의 다른 양태는, 전술한 수지 조성물을 지지체의 표면 상에 도포하는 공정과,

[0283] 도포한 수지막을 건조시켜, 용매를 제거하는 공정과,

[0284] 그 지지체 및 그 수지 조성물을 가열하여 그 수지 조성물에 포함되는 수지 전구체를 이미드화하여 수지 필름을 형성하는 공정과,

[0285] 그 수지 필름을 그 지지체로부터 박리하는 공정

[0286] 을 포함하는, 수지 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0287] 수지 필름의 제조 방법의 바람직한 양태에 있어서는, 수지 조성물로서 산 2 무수물 성분 및 디아민 성분을 유기 용제 중에 용해하여 반응시켜 얻어지는 폴리아미드산 용액을 사용할 수 있다.

[0288] 여기서, 지지체는, 그 후의 공정의 건조 온도에 있어서의 내열성을 가지며, 박리성이 양호하면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 유리 (예를 들어, 무알칼리 유리), 실리콘 웨이퍼 등으로 이루어지는 기재, PET (폴리에틸렌테레프탈레이트), OPP (연신 폴리프로필렌) 등으로 이루어지는 지지체를 들 수 있다. 또, 막상의 폴리이미드 성형체에서는 유리나 실리콘 웨이퍼 등으로 이루어지는 피코팅물을 들 수 있고, 필름상 및 시트상의 폴리이미드 성형체에서는 PET (폴리에틸렌테레프탈레이트), OPP (연신 폴리프로필렌) 등으로 이루어지는 지지체를 들 수 있다. 기판으로서는 그 밖에, 유리 기판, 스테인리스, 알루미나, 구리, 니켈 등의 금속 기판, 폴리에틸렌글리콜테레프탈레이트, 폴리에틸렌글리콜나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리페닐렌술파이드 등의 수지 기판 등이 사용된다.

[0289] 보다 구체적으로는, 상기 서술한 수지 조성물을, 무기 기판의 주면 상에 형성된 접착층 상에 도포 및 건조시키고, 불활성 분위기하에서 300 ~ 500 ℃ 의 온도에서 경화하여, 수지 필름을 형성할 수 있다. 마지막으로, 수지 필름을 지지체로부터 박리한다.

[0290] 여기서, 도포 방법으로서는, 예를 들어, 닥터 블레이드 나이프 코터, 에어 나이프 코터, 롤 코터, 로터리 코터, 플로우 코터, 다이 코터, 바 코터 등의 도포 방법, 스핀 코트, 스프레이 코트, 딥 코트 등의 도포 방법, 스크린 인쇄나 그라비아 인쇄 등으로 대표되는 인쇄 기술을 응용할 수도 있다.

[0291] 본 발명의 수지 조성물의 도포 두께는, 목적으로 하는 성형체의 두께와 수지 조성물 중의 수지 불휘발 성분의 비율에 의해 적절히 조정되는 것이지만, 통상적으로 1 ~ 1000 ㎛ 정도이다. 수지 불휘발 성분은 상기 서술한 측정 방법에 의해 구해진다. 도포 공정은, 통상적으로 실온에서 실시되지만, 점도를 내려 작업성을 좋게 하는 목적으로 수지 조성물을 40 ~ 80 ℃ 의 범위에서 가온하여 실시해도 된다.

[0292] 도포 공정에 계속해서, 건조 공정을 실시한다. 건조 공정은, 유기 용제 제거의 목적으로 실시된다. 건조 공정은 핫 플레이트, 박스형 건조기나 컨베이어형 건조기 등의 장치를 이용할 수 있고, 80 ~ 200 ℃ 에서 실시하는 것이 바람직하고, 100 ~ 150 ℃ 에서 실시하는 것이 보다 바람직하다.

[0293] 계속해서, 가열 공정을 실시한다. 가열 공정은 건조 공정에서 수지막 중에 잔류한 유기 용제의 제거를 실시함과 함께, 수지 조성물 중의 폴리아미드산의 이미드화 반응을 진행시켜, 경화막을 얻는 공정이다.

[0294] 가열 공정은, 이너트 가스 오븐이나 핫 플레이트, 박스형 건조기, 컨베이어형 건조기 등의 장치를 사용하여 실시한다. 이 공정은 상기 건조 공정과 동시에 실시하거나, 축차적으로 실시해도 된다.

[0295] 가열 공정은, 공기 분위기하에서도 되지만, 안전성 및 얻어지는 경화물의 투명성, YI 값의 관점에서, 불활성 가스 분위기하에서 실시하는 것이 추천된다. 불활성 가스로서는 질소, 아르곤 등을 들 수 있다. 가열 온도는 (b) 유기 용제의 종류에 따라 다르기도 하지만, 250 ℃ ~ 550 ℃ 가 바람직하고, 300 ~ 350 ℃ 가 보다 바람직하다. 250 ℃ 보다 낮으면 이미드화가 불충분해지고, 550 ℃ 보다 높으면 폴리이미드 성형체의 투명성이 저하되거나 내열성이 악화되거나 할 우려가 있다. 가열 시간은, 통상적으로 0.5 ~ 3 시간 정도이다.

[0296] 본 발명의 경우, 그 가열 공정에 있어서의 산소 농도는, 얻어지는 경화물의 투명성, YI 값의 관점에서 2000 ppm 이하가 바람직하고, 100 ppm 이하가 보다 바람직하고, 10 ppm 이하가 더욱 바람직하다. 산소 농도를 2000 ppm 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 YI 값을 15 이하로 할 수 있다.

[0297] 그리고, 폴리이미드 수지막의 사용 용도·목적에 따라서는, 가열 공정 후, 지지체로부터 경화막을 박리하는 박리 공정이 필요하게 된다. 이 박리 공정은, 기재 상의 성형체를 실온 ~ 50 ℃ 정도까지 냉각 후, 실시된다.

[0298] 이 박리 공정으로서는, 하기가 있다.

[0299] (1) 상기 방법에 의해, 폴리이미드 수지막/지지체를 포함하는 구성체를 얻고, 그 후 지지체측으로부터 레이저를 조사함으로써, 폴리이미드 수지 계면을 아브레이션 가공함으로써, 폴리이미드 수지를 박리하는 방법. 레이저의 종류로서는, 고체 (YAG) 레이저, 가스 (UV 엑시머) 레이저가 있고, 308 nm 등의 스펙트럼을 사용한다 (일본 공표특허공보 2007-512568, 일본 공표특허공보 2012-511173, 외 참조).

[0300] (2) 지지체에 수지 조성물을 도공하기 전에, 지지체에 박리층을 형성하고, 그 후 폴리이미드 수지막/박리층/지지체를 포함하는 구성체를 얻어, 폴리이미드 수지막을 박리하는 방법. 박리층으로서는, 파릴렌 (등록상표, 닛폰 파릴렌 합동 회사 제조), 산화텅스텐을 사용한 방법, 식물유계, 실리콘계, 불소계, 알키드계의 이형제를 사용한 방법, 등이 있고, 상기 (1) 의 레이저 조사와 병용하는 경우도 있다 (일본 공개특허공보 2010-67957, 일본 공개특허공보 2013-179306, 외 참조).

[0301] (3) 지지체로서 에칭 가능한 금속을 사용하여, 폴리이미드 수지막/지지체를 포함하는 구성체를 얻고, 그 후, 에천트로 금속을 에칭하여, 폴리이미드 수지막을 얻는 방법. 금속으로서는 구리 (구체예로서는, 미츠이 금속 광업 주식회사 제조의 전해 동박 「DFF」), 알루미늄 등이 있고, 에천트로서는, 구리 : 염화 제 2 철, 알루미늄 : 희염산 등이 있다.

[0302] (4) 상기 방법에 의해, 폴리이미드 수지막/지지체를 포함하는 구성체를 얻고, 폴리이미드 수지막 표면에 점착 필름을 첩부하고, 지지체로부터 점착 필름/폴리이미드 수지막을 분리하고, 그 후 점착 필름으로부터 폴리이미드 수지막을 분리하는 방법.

[0303] 이들의 박리 방법 중에서도, 얻어지는 폴리이미드 수지막의 표리의 굴절률차, YI 값, 신도의 관점에서, (1) 및 (2) 가 적절하고, 얻어지는 폴리이미드 수지막의 표리의 굴절률차의 관점에서 보다 (1) 이 적절하다.

[0304] 또한, (3) 의 지지체에 구리를 사용한 경우에는, 얻어지는 폴리이미드 수지막의 YI 값이 커지고, 신도가 작아져 있지만, 이것은 구리 이온이 어떠한 관여를 하고 있다고 생각된다.

[0305] 또, 본 실시 형태에 관련된 수지 필름 (경화물) 의 두께는, 특별히 한정되지 않고, 5 ~ 200 ㎛ 의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 ㎛ 이다.

[0306] 본 실시 형태에 관련된 수지 필름은, 제 1 양태에 있어서, 지지체와의 잔류 응력이 -5 MPa 이상, 10 MPa 이하인 것이 바람직하다. 또, 플렉시블 디스플레이에 대한 적용의 관점에서, 황색도가 막두께 10 ㎛ 에 있어서 15 이하인 것이 바람직하다.

[0307] 이와 같은 특성은, 제 1 양태의 수지 조성물에 포함되는 알콕시실란 화합물의, 0.001 질량% 의 NMP 용액으로 했을 때의 308 nm 의 흡광도가, 용액의 두께 1 cm 에 있어서 0.1 이상, 0.5 이하로 함으로써, 양호하게 실현된다. 이로써 얻어지는 수지막이, 높은 투명성을 유지한 채로, 레이저 박리를 용이하게 할 수 있다.

[0308] 또, 제 2 양태에 관련된 수지 필름은, 15 ㎛ 막두께에서의 황색도가 14 이하인 것이 바람직하다. 또, 잔류 응력이 25 MPa 이하인 것이 바람직하다. 특히, 15 ㎛ 막두께에서의 황색도가 14 이하이며, 또한, 잔류 응력이 25 MPa 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이와 같은 특성은, 예를 들어, 본 개시의 수지 전구체를, 질소 분위기하, 보다 바람직하게는, 산소 농도 2000 ppm 이하에서, 300 ℃ ~ 550 ℃, 보다 특별하게는 380 ℃ 에서 이미드화함으로써 양호하게 실현된다.

[0309] <적층체>

[0310] 본 발명의 다른 양태는, 지지체와, 그 지지체의 표면 상에 형성된, 전술한 수지 조성물의 경화물인 폴리이미드 수지막을 포함하는, 적층체를 제공한다.

[0311] 또 본 발명의 다른 양태는, 지지체의 표면 상에, 전술한 수지 조성물을 도포하는 공정과,

[0312] 그 지지체 및 그 수지 조성물을 가열하여 그 수지 조성물에 포함되는 그 수지 전구체를 이미드화하여 폴리이미드 수지막을 형성하고, 이로써 그 지지체 및 그 폴리이미드 수지막을 포함하는 적층체를 얻는 공정

[0313] 을 포함하는, 적층체의 제조 방법을 제공한다.

[0314] 이와 같은 적층체는, 예를 들어, 전술한 수지 필름의 제조 방법과 동일하게 형성한 폴리이미드 수지막을, 지지체로부터 박리하지 않음으로써 제조할 수 있다.

[0315] 이 적층체는, 예를 들어, 플렉시블 디바이스의 제조에 사용된다. 보다 구체적으로는, 지지체 상에 형성한 폴리이미드 수지막 위에 소자 또는 회로 등을 형성하고, 그 후, 지지체를 박리하여 폴리이미드 수지막으로 이루어지는 플렉시블 투명 기판을 구비하는 플렉시블 디바이스를 얻을 수 있다.

[0316] 따라서, 본 발명의 다른 양태는, 전술한 수지 전구체, 또는 전술한 전구체 혼합물을 경화하여 얻어지는 폴리이미드 수지막을 포함하는 플렉시블 디바이스 재료를 제공한다.

[0317] 본 실시 형태에서는, 폴리이미드 필름과 SiN 과 SiO_2 를, 이 순서로 적층하여 이루어지는 적층체를 얻을 수 있다. 이 순서로 함으로써, 휨이 없는 필름이 얻어질 뿐만 아니라, 적층체로 한 후에, 무기막과의 박리가 없는 양호한 적층체를 얻을 수 있다.

[0318] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시 형태에 관련된 수지 전구체를 사용하여, 보존 안정성이 우수하고, 도공성이 우수한 그 수지 전구체를 포함하는 수지 조성물을 제조할 수 있다. 또 얻어진 폴리이미드 수지막의 황색도 (YI 값) 가, 큐어 시의 산소 농도에 의존하는 경우가 적다. 또, 잔류 응력이 낮다. 따라서 그 수지 전구체는, 플렉시블 디스플레이의 투명 기판에 있어서의 사용에 적절하다.

[0319] 한층 더 상세하게 설명하면, 플렉시블 디스플레이를 형성하는 경우, 유리 기판을 지지체로서 사용하여 그 위에 플렉시블 기판을 형성하고, 그 위에 TFT 등의 형성을 실시한다. TFT 를 기판 상에 형성하는 공정은, 전형적으로는, 150 ~ 650 ℃ 의 넓은 범위의 온도에서 실시되지만, 실제로 소망하는 성능 구현을 위해서는, 주로 250 ℃ ~ 350 ℃ 부근에서, 무기물 재료를 사용하여, TFT-IGZO (InGaZnO) 산화물 반도체 또는 TFT (a-Si-TFT, poly-Si-TFT) 를 형성한다.

[0320] 이 때, 플렉시블 기판과 폴리이미드 수지막에 생기는 잔류 응력이 높으면, 고온의 TFT 공정에서 팽창한 후, 상온 냉각 시에 수축할 때, 유리 기판의 휨이나 파손, 플렉시블 기판의 유리 기판으로부터의 박리 등의 문제가 생긴다. 일반적으로, 유리 기판의 열팽창 계수는 수지와 비교해서 작기 때문에, 플렉시블 기판과의 사이에 잔류 응력이 발생한다. 본 실시 형태에 관련된 수지 필름은, 이 점을 고려하여, 수지 필름과 유리의 사이에 생기는 잔류 응력이 25 MPa 이하인 것이 바람직하다.

[0321] 또, 본 실시 형태에 관련된 폴리이미드 수지막은, 필름의 두께 15 ㎛ 를 기준으로 하여, 황색도가 14 이하인 것이 바람직하다. 또, 열 경화 필름을 제작할 때에 사용하는 오븐 내의 산소 농도 의존성이 적은 것이, 안정적으로 YI 값이 낮은 수지 필름을 얻는데 유리하고, 2000 ppm 이하의 산소 농도로, 열 경화 필름의 YI 값이 안정되어 있는 것이 바람직하다.

[0322] 또, 본 실시 형태에 관련된 수지 필름은, 플렉시블 기판을 취급할 때에 파단 강도가 우수함으로써, 수율을 향상시키는 관점에서, 인장 신도가 30 % 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0323] 본 발명의 다른 양태는, 디스플레이 기판의 제조에 사용되는 폴리이미드 수지막을 제공한다. 또 본 발명의 다른 양태는, 지지체의 표면 상에 폴리이미드 전구체를 포함하는 수지 조성물을 도포하는 공정과,

[0324] 그 지지체 및 그 수지 조성물을 가열하여 폴리이미드 전구체를 이미드화하고, 전술한 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정과,

[0325] 그 폴리이미드 수지막 상에 소자 또는 회로를 형성하는 공정과,

[0326] 그 소자 또는 회로가 형성된 그 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정

[0327] 을 포함하는, 디스플레이 기판의 제조 방법을 제공한다.

[0328] 상기 방법에 있어서, 지지체 상에 수지 조성물을 도포하는 공정, 폴리이미드 수지막을 형성하는 공정, 및, 폴리이미드 수지막을 박리하는 공정은, 상기 서술한 수지 필름 및 적층체의 제조 방법과 마찬가지로 하여 실시할 수 있다.

[0329] 상기 물성을 만족시키는 본 실시 형태에 관련된 수지 필름은, 기존의 폴리이미드 필름이 갖는 황색에 의해 사용이 제한된 용도, 특히 플렉시블 디스플레이용 무색 투명 기판, 컬러 필터용 보호막 등으로서 바람직하게 사용된다. 나아가서는, 예를 들어, 보호막 또는 TFT-LCD 등에서의 산광 시트 및 도막 (예를 들어, TFT-LCD 의 인터레이어, 게이트 절연막, 및 액정 배향막), 터치 패널용 ITO 기판, 스마트 폰용 커버 유리 대체 수지 기판 등

의 무색 투명성 또한, 저복굴절이 요구되는 분야에서도 사용 가능하다. 액정 배향막으로서 본 실시 형태에 관련된 폴리이미드를 적용할 때, 개구율의 증가에 기여하여, 고콘트라스트비의 TFT-LCD 의 제조가 가능하다.

[0330] 본 실시 형태에 관련된 수지 전구체를 사용하여 제조되는 수지 필름 및 적층체는, 예를 들어, 반도체 절연막, TFT-LCD 절연막, 전극 보호막, 및, 플렉시블 디바이스의 제조에, 특히 기판으로서 바람직하게 이용할 수 있다.

여기서, 플렉시블 디바이스란, 예를 들어, 플렉시블 디스플레이, 플렉시블 태양 전지, 플렉시블 터치 패널 전극 기판, 플렉시블 조명, 및, 플렉시블 배터리를 들 수 있다.

[0331] 실시예

[0332] 이하, 본 발명에 대해, 실시예에 기초하여 한층 더 상세히 서술하지만, 이들은 설명을 위해서 기술되는 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0333] 실시예 및 비교예에 있어서의 각종 평가는 다음의 같이 실시했다.

[0334] (중량 평균 분자량 및, 수평균 분자량의 측정)

[0335] 중량 평균 분자량 (Mw) 및, 수평균 분자량 (Mn) 은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 로, 하기의 조건에 의해 측정했다. 용매로서는, N,N-디메틸포름아미드 (와코 준야쿠 공업사 제조, 고속 액체 크로마토그래프용) 를 사용하고, 측정 전에 24.8 mmol/ℓ 의 브롬화리튬 1 수화물 (와코 준야쿠 공업사 제조, 순도 99.5 %) 및 63.2 mmol/ℓ 의 인산 (와코 준야쿠 공업사 제조, 고속 액체 크로마토그래프용) 을 첨가한 것을 사용했다. 또, 중량 평균 분자량을 산출하기 위한 검량선은, 스탠다드 폴리스티렌 (토오소사 제조) 을 사용하여 작성했다.

[0336] 칼럼 : Shodex KD-806M (쇼와 전공사 제조)

[0337] 유속 : 1.0 ㎖/분

[0338] 칼럼 온도 : 40 ℃

[0339] 펌프 : PU-2080Plus (JASCO 사 제조)

[0340] 검출기 : RI-2031Plus (RI : 시차 굴절계, JASCO 사 제조)

[0341] UV-2075Plus (UV-VIS : 자외 가시 흡광계, JASCO 사 제조)

[0342] (제 1 양태)

[0343] 이하에서는, 수지 조성물에 대해, 알콕시실란 화합물의 흡광도와 얻어진 수지 조성물의 특성에 대해 실험을 실시하여, 평가했다.

[0344] <알콕시실란 화합물의 합성>

[0345] [합성예 1]

[0346] 50 ㎖ 의 세퍼러블 플라스크를 질소 치환하고, 그 세퍼러블 플라스크에 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 을 19.5 g 넣고, 추가로 원료 화합물 1 로서 BTDA (벤조페논테트라카르복실산 2 무수물) 2.42 g (7.5 mmol) 및 원료 화합물 2 로서 3-아미노프로필트리에톡시실란 (상품명 : LS-3150, 신에츠 화학사 제조) 3.321 g (15 mmol) 을 넣고, 실온에 있어서 5 시간 반응시킴으로써, 알콕시실란 화합물 1 의 NMP 용액을 얻었다.

[0347] 이 알콕시실란 화합물 1 을 0.001 질량% 의 NMP 용액으로 하고, 측정 두께 1 cm 의 석영 셀에 충전하고, UV-1600 (시마즈사 제조) 으로 측정했을 때의 흡광도는 0.13 이었다.

[0348] [합성예 2 ~ 5]

[0349] 상기 합성예 1 에 있어서, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 의 사용량, 그리고 원료 화합물 1 및 2 의 종류 및 사용량을, 각각 표 1 에 기재된 대로 한 것 외에는 합성예 1 과 동일하게 하여, 알콕시실란 화합물 2 ~ 5 의 NMP 용액을 얻었다.

[0350] 이들의 알콕시실란 화합물을, 각각, 0.001 질량% 의 NMP 용액으로 하고, 상기 합성예 1 에 있어서의 것과 동일하게 하여 측정한 흡광도를, 표 1 에 아울러 나타냈다.

[0351] [합성예 6]

[0352] 후술하는 실시예 1 에 있어서, 원료 주입을 PMDA 를 40.2 mmol 로, 6FDA 대신에 ODPA 9.8 mmol 로 변경한 것

이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 P-18 을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 170,000 이었다.

[0353] 또, P-18 의 잔류 응력은 -1 MPa 였다.

[0354] [합성예 7]

[0355] 후술하는 실시예 1 에 있어서, 원료 주입을 PMDA 를 42.6 mmol 로, 6FDA 대신에 TAHQ 7.4 mmol 로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 P-19 를 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 175,000 이었다.

[0356] 또, P-19 의 잔류 응력은 1 MPa 였다.

[0357] [합성예 8]

[0358] 후술하는 실시예 1 에 있어서, 원료 주입을 PMDA 를 39.3 mmol 로, 6FDA 대신에 BPDA 10.7 mmol 로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 P-20 을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 175,000 이었다.

[0359] 또, P-20 의 잔류 응력은 2 MPa 였다.

[표 1]

[0360]

	NMP 사용량 (g)	산 2 무수물			아미노트리알콕시실란 화합물			알콕시실란 화합물	
		종류	사용량 (g)	사용량 (mmol)	종류	사용량 (g)	사용량 (mmol)	명칭	흡광도*)
합성예 1	19.5	BTDA	2.42	7.5	LS-3150	3.321	15	알콕시실란 화합물 1	0.130
합성예 2	19.5	BPDA	2.21	7.5	LS-3150	3.321	15	알콕시실란 화합물2	0.177
합성예 3	13.2	ANPH	1.23	8.0	LS-3514	2.08	8.0	알콕시실란 화합물3	0.229
합성예 4	9.8	DACA	0.78	4.0	LS-3514	1.97	8.0	알콕시실란 화합물4	0.208
합성예 5	19.5	PHAA	2.22	15	LS-3150	3.321	15	알콕시실란 화합물5	0.015

*) 0.001 질량% 의 NMP 용액으로 했을 때의, 용액 두께 1 cm 에 있어서의 흡광도이다.

[0361] [실시예 28 ~ 31, 그리고 비교예 4 및 5]

[0362] 용기 중에서, 상기 용액 P-1 (10 g) 과 표 1 에 나타낸 종류 및 양의 알콕시실란 화합물을 주입하고, 잘 교반함으로써, 폴리이미드 전구체인 폴리아미드산을 함유하는 수지 조성물을 각각 조제했다.

[0363] 상기 각 수지 조성부에 대해, 상기 혹은 하기에 기재된 방법에 의해 측정한 접착성, 레이저 박리성, 및 YI (막

두께 10 ㎛ 환산) 를, 각각 표 2 에 나타냈다.

[0364] (레이저 박리 강도의 측정)

[0365] 상기에 기재한 코트 방법 및 큐어 방법에 의해 얻은, 무알칼리 유리 위에 막두께 10 ㎛ 의 폴리이미드막을 갖는 적층체에, 엑시머 레이저 (파장 308 nm, 반복 주파수 300 Hz) 를 조사하고, 10 cm × 10 cm 의 폴리이미드막의 전체면을 박리하는데 필요한 최소 에너지를 구했다.

표 2

	폴리이미드 전구체		알콕시실란 화합물			접착성 (gf/inch)	레이저 박리 강도 (mJ/cm²)	파티클 발생	YI
	용액의 종류	양(g)	종류	양(mg)					
실시예 28	P-1	10	알콕시실란 화합물 1	10.5		877	220	무	6.5
실시예 29	P-1	10	알콕시실란 화합물 2	10.5		937	210	무	6.7
실시예 30	P-1	10	알콕시실란 화합물 3	10.5		690	220	무	8.4
실시예 31	P-1	10	알콕시실란 화합물 4	10.5		750	220	무	9.9
실시예 32	P-18	10	알콕시실란 화합물 1	10.5		899	220	무	6.7
실시예 33	P-19	10	알콕시실란 화합물 1	10.5		870	220	무	6.2
실시예 34	P-20	10	알콕시실란 화합물 1	10.5		888	220	무	6.5
비교예 4	P-1	10	—	—		100	240	유	6.6
비교예 5	P-1	10	알콕시실란 화합물 5	10.5		400	240	유	10.1

[0366]

[0367] 표 2 로부터 분명한 바와 같이, 흡광도가 0.1 이상 0.5 이하의 알콕시실란 화합물을 함유하는 수지 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드 수지막으로서, 잔류 응력이 -5 MPa 이상, 10 MPa 이하인 실시예 28 ~ 34 의 폴리이미드 수지막은, 유리 기판과의 접착성이 높고, 박리할 때의 에너지가 작다. 또, 박리 시에 파티클의 발생도 없었다.

[0368] 한편, 알콕시실란 화합물을 함유하지 않은 비교예 4 에서는, 유리 기판과의 접착성이 낮고, 박리할 때의 에너지가 크다. 또, 박리 시에 파티클이 발생해 버렸다. 흡광도가 0.1 보다 작은 (0.015) 알콕시실란 화합물 5 를 사용한 비교예에서는, 접착성이 낮고, 박리할 때의 에너지가 크다. 또, 박리 시에 파티클이 발생해 버렸다. 이들의 비교예 4, 5 에서는, 황색도가 불충분했다.

[0369] 이상의 결과로부터, 본 발명의 제 1 양태에 관련된 수지 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드 수지막은, 유리 기판 (지지체) 과의 접착성이 우수하고, 레이저 박리 시에 파티클을 발생하지 않는 수지 필름인 것이 확인되었다.

[0370] (제 2 양태)

[0371] 이하에서는, 폴리이미드 전구체에 대해, 구조 단위 및 분자량 1000 미만의 저분자량의 함유율과, 얻어진 수지 조성물의 특성에 대해 실험을 실시하여, 평가했다.

[0372] [실시예 1]

[0373] 500 ㎖ 세퍼러블 플라스크를 질소 치환하고, 그 세퍼러블 플라스크에, 18 ℓ 캔 개봉 직후의 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) (수분량 250 ppm) 을, 고형분 함유량 15 wt% 에 상당하는 양을 넣고, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB) 을 15.69 g (49.0 mmol) 을 넣고, 교반하여 TFMB 를 용해시켰다. 그 후, 피로멜리트산 2 무수물 (PMDA) 을 9.82 g (45.0 mmol) 및, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물 (6FDA) 을 2.22 g (5.0 mmol) 첨가하고, 질소 플로우하에서 80 ℃ 4 시간 교반하고, 실온까지 냉각 후, 상기 NMP 를 첨가하여 수지 조성물 점도가 51000 mPa·s 가 되도록 조정하고, 폴리아미드산의 NMP 용액 (이하, 바니시라고도 한다) P-1 을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 180,000 이었다.

[0374] 또, P-1 의 잔류 응력은 -2 MPa 였다.

[0375] [실시예 2]

[0376] 원료의 주입을, PMDA 를 9.27 g (42.5 mmol) 으로, 6FDA 를 3.33 g (7.5 mmol) 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 바니시 P-2 를 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 190,000 이었다.

[0377] [실시예 3]

[0378] 원료의 주입을, PMDA 를 7.63 g (35.0 mmol) 으로, 6FDA 를 6.66 g (15.0 mmol) 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 바니시 P-3 을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 190,000 이었다.

[0379] [실시예 4]

[0380] 원료의 주입을, PMDA 를 5.45 g (25.0 mmol) 으로, 6FDA 를 11.11 g (25.0 mmol) 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 바니시 P-4 를 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 200,000 이었다.

[0381] [실시예 5]

[0382] 원료의 주입을, PMDA 를 3.27 g (15.0 mmol) 으로, 6FDA 를 15.55 g (35.0 mmol) 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 바니시 P-15 를 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 201,000 이었다.

[0383] [실시예 6]

[0384] 500 ㎖ 세퍼러블 플라스크를 질소 치환하고, 그 세퍼러블 플라스크에, 18 ℓ 캔 개봉 직후의 NMP (수분량 250 ppm) 를, 고형분 함유량 15 wt% 에 상당하는 양을 넣고, TFMB 를 15.69 g (49.0 mmol) 을 넣고, 교반하여 TFMB 를 용해시켰다. 그 후, PMDA 를 10.91 g (50.0 mmol) 첨가하고, 질소 플로우하에서 80 ℃ 4 시간 교반하여, 바니시 P-5a 를 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 180,000 이었다.

[0385] 다음으로 500 ㎖ 세퍼러블 플라스크를 질소 치환하고, 그 세퍼러블 플라스크에, 18 ℓ 캔 개봉 직후의 NMP (수분량 250 ppm) 를, 고형분 함유량 15 wt% 에 상당하는 양을 넣고, TFMB 를 15.69 g (49.0 mmol) 을 넣고, 교반하여 TFMB 를 용해시켰다. 그 후, 6FDA 를 22.21 g (50.0 mmol) 첨가하고, 질소 플로우하에서 80 ℃ 4 시간 교반하여, 바니시 P-5b 를 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 200,000 이었다.

[0386] 그리고, 바니시 P-5a 와 P-5b 를 중량비 85 : 15 가 되도록 칭량하고, 상기 NMP 를 첨가하여 수지 조성물 점도가 5000 mPa·s 가 되도록 조정하여, 바니시 P-5 를 얻었다.

[0387] [실시예 7]

[0388] 합성 용제를 18 ℓ 캔 개봉 직후의 γ-부티로락톤 (GBL) (수분량 280 ppm) 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 바니시 P-6 을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 180,000 이었다.

[0389] [실시예 8]

[0390] 합성 용제를 18 ℓ 캔 개봉 직후의 에쿠아미드 M100 (제품명, 이데미츠 제조) (수분량 260 ppm) 으로 변경한 것

이외에는, 실시예 7 과 동일하게 하여 바니시 P-7 을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 190,000 이었다.

[0391] [실시예 9]

[0392] 합성 용제를 18 ℓ 캔 개봉 직후의 에쿠아미드 B100 (제품명, 이데미츠 제조) (수분량 270 ppm) 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 7 과 동일하게 하여 바니시 P-8 을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 190,000 이었다.

[0393] [실시예 10]

[0394] 실시예 2 의 실험 조건 중, 처음의 세퍼러블 플라스크의 질소 치환을 실시하지 않는 것과, 합성 중의 질소 플로우를 실시하지 않는 것을 변경한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 실시하고, 바니시 P-9 를 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 180,000 이었다.

[0395] [실시예 11]

[0396] 합성 용제를 500 ㎖ 병 개봉 직후의 NMP (범용 그레이드, 탈수 그레이드는 아니다) (수분량 1120 ppm) 로 변경한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 하여 바니시 P-10 을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 170,000 이었다.

[0397] [실시예 12]

[0398] 합성 용제를 500 ㎖ 병 개봉 직후의 GBL (범용 그레이드, 탈수 그레이드는 아니다) (수분량 1610 ppm) 로 변경한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 하여 바니시 P-11 을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 160,000 이었다.

[0399] [실시예 13]

[0400] 합성 용제를 500 ㎖ 병 개봉 직후의 에쿠아미드 M100 (범용 그레이드, 탈수 그레이드는 아니다) (수분량 1250 ppm) 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 하여 바니시 P-12 를 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 170,000 이었다.

[0401] [실시예 14]

[0402] 합성 용제를 500 ㎖ 병 개봉 직후의 DMAc (범용 그레이드, 탈수 그레이드는 아니다) (수분량 2300 ppm) 로 변경한 것 이외에는, 실시예 10 과 동일하게 하여 바니시 P-13 을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 160,000 이었다.

[0403] [비교예 1]

[0404] 500 ㎖ 세퍼러블 플라스크를 질소 치환하고, 그 세퍼러블 플라스크에, 18 ℓ 캔 개봉 직후의 NMP (수분량 250 ppm) 를, 고형분 함유량 15 wt% 에 상당하는 양을 넣고, TFMB 를 15.69 g (49.0 mmol) 을 넣고, 교반하여 TFMB 를 용해시켰다. 그 후, 피로멜리트산 2 무수물 (PMDA) 을 10.91 g (50.0 mmol) 첨가하고, 질소 플로우하에서 80 ℃ 4 시간 교반하여, 실온까지 냉각 후, 상기 NMP 를 첨가하여 수지 조성물 점도가 51000 mPa·s 가 되도록 조정하고, 바니시 P-14 를 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 180,000 이었다.

[0405] [비교예 2]

[0406] 합성 용제를, 500 ㎖ 병에 든 DMAc 를 개봉하여 1 개월 이상 방치한 것 (수분량 3150 ppm) 으로 변경하고, TFMB 의 주입을 16.01 g (50.0 mmol) 으로 한 것 이외는, 실시예 10 과 동일하게 하여 바니시 P-16 을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 170,000 이었다.

[0407] [비교예 3]

[0408] 합성 용제를, 500 ㎖ 병에 든 DMF 를 개봉하고 1 개월 이상 방치한 것 (수분량 3070 ppm) 으로 변경하고, TFMB 의 주입을 16.01 g (50.0 mmol) 으로 한 것 이외는, 실시예 10 과 동일하게 하여 바니시 P-17 을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 170,000 이었다.

[0409] 이상과 같이 하여 제작된 각 실시예 및 비교예의 수지 조성물에 대해, 각종 특성을 측정하여, 평가했다. 결과는 정리하여 표 3 에 나타낸다.

[0410] <분자량 1,000 이하의 함유량의 평가>

[0411] 상기, GPC 의 측정 결과를 사용하여, 하기 식으로부터 산출했다.

[0412] 분자량 1,000 이하의 함유량 (%) =

[0413] 분자량 1,000 의 성분이 차지하는 피크 면적/분자량 분포 전체의 피크 면적

[0414] × 100

[0415] <수분량의 평가>

[0416] 합성 용제 및, 수지 조성물 (바니시) 의 수분량은, 컬 피셔 수분 측정 장치 (미량 수분 측정 장치 AQ-300, 히라누마 산업사 제조) 를 사용하여 측정을 실시했다.

[0417] <수지 조성물, 점도 안정성의 평가>

[0418] 상기의 실시예 및 비교예의 각각에서 조제한 수지 조성물을, 실온에서 3 일간 정치한 샘플을 조제 후의 샘플로서 23 ℃ 에 있어서의 점도 측정을 실시했다. 그 후 다시 실온에서 2 주간 정치한 샘플을 2 주일 후의 샘플로 하고, 재차 23 ℃ 에 있어서의 점도 측정을 실시했다.

[0419] 점도 측정은, 온조기 부착 점도계 (토키 산업계사 제조 TV-22) 를 사용하여 실시했다.

[0420] 상기의 측정치를 사용하여, 하기 수식에 의해 실온 4 주간 점도 변화율을 산출했다.

[0421] 실온 2 주간 점도 변화율 (%) = [(2 주일 후의 샘플의 점도) - (조정 후의 샘플의 점도)] /(조정제 후의 샘플의 점도) × 100

[0422] 실온 2 주간 점도 변화율은, 하기 기준으로 평가했다.

[0423] ◎ : 점도 변화율이 5 % 이하 (보존 안정성 「우량」)

[0424] ○ : 점도 변화율이 5 초과 10 % 이하 (보존 안정성 「양호」)

[0425] × : 점도 변화율이 10 % 초과 (보존 안정성 「불량」)

[0426] <도공성 : 에지 크레이터링의 평가>

[0427] 상기의 실시예 및 비교예의 각각에서 조제한 수지 조성물을, 무알칼리 유리 기판 (사이즈 10 × 10 ㎜, 두께 0.7 ㎜) 위에 바 코터를 사용하여, 큐어 후 막두께 15 ㎛ 가 되도록 도공을 실시했다. 그리고, 실온에서 5 시간 방치한 후, 도공 에지의 크레이터링의 정도를 관찰했다. 도공막 사변의 크레이터링 폭의 합을 산출하여, 하기 기준으로 평가했다.

[0428] ◎ : 도공 에지의 크레이터링 폭 (사변의 합) 이 0 초과 5 ㎜ 이하이다 (에지 크레이터링의 평가 「우량」)

[0429] ○ : 상기 크레이터링 폭 (사변의 합) 이 5 ㎜ 초과 15 ㎜ 이하이다 (에지 크레이터링의 평가 「양호」)

[0430] × : 상기 크레이터링 폭 (사변의 합) 이 15 ㎜ 초과이다 (에지 크레이터링의 평가 「불가」)

[0431] <잔류 응력의 평가>

[0432] 잔류 응력 측정 장치 (텐코르사 제조, 형식명 FLX-2320) 를 사용하여, 미리 「휨량」 을 측정해 둔, 두께 625 ㎛ ± 25 ㎛ 의 6 인치 실리콘 웨이퍼 상에, 수지 조성물을 바 코터에 의해 도포하고, 140 ℃ 에서 60 분간 프리베이크했다. 그 후, 종형 큐어로 (코요 린드버그사 제조, 형식명 VF-2000B) 를 사용하여, 산소 농도가 10 ppm 이하가 되도록 조정하고, 380 ℃ 에 있어서 60 분간의 가열 경화 처리 (큐어 처리) 를 실시하고, 경화 후 막두께 15 ㎛ 의 폴리이미드 수지막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 제작했다. 이 웨이퍼의 휨량을 전술한 잔류 응력 측정 장치를 사용하여 측정하고, 실리콘 웨이퍼와 수지막의 사이에 생긴 잔류 응력을 평가했다.

[0433] ◎ : 잔류 응력이 -5 초과 15 MPa 이하 (잔류 응력의 평가 「우량」)

[0434] ○ : 잔류 응력이 15 초과 25 MPa 이하 (잔류 응력의 평가 「양호」)

[0435] × : 잔류 응력이 25 MPa 초과 (잔류 응력의 평가 「불가」)

[0436] <황색도 (YI 값) 의 평가>

[0437] 상기 실시예 및 비교예의 각각에서 조제한 수지 조성물을, 표면에 알루미늄 증착층을 형성한 6 인치 실리콘 웨이퍼 기판에, 경화 후 막두께가 15 ㎛ 가 되도록 코트하고, 140 ℃ 에서 60 분간 프리베이크했다. 그 후, 종형 큐어로 (코요 린드버그사 제조, 형식명 VF-2000B) 를 사용하여, 산소 농도가 10 ppm 이하가 되도록 조정하고, 380 ℃ 1 시간의 가열 경화 처리를 실시하여, 폴리이미드 수지막이 형성된 웨이퍼를 제작했다. 이 웨이퍼를 희염산 수용액에 침지하고, 폴리이미드 수지막을 박리함으로써, 수지막을 얻었다. 그리고, 얻어진 폴리이미드 수지막의 YI 를, 닛폰 덴쇼쿠 공업 (주) 제조 (Spectrophotometer : SE600) 로 D65 광원을 사용하여, YI 값 (제 1 양태는 막두께 10 ㎛ 환산, 제 2 양태는 막두께 15 ㎛ 환산) 을 측정했다.

[0438] <무기막을 형성한 폴리이미드 수지막의 Haze 평가>

[0439] 상기 <황색도 (YI 값) 의 평가> 에 있어서 제작한, 폴리이미드 수지막이 형성된 웨이퍼를 사용하여, 폴리이미드 수지막 상에, CVD 법을 사용하여 350 ℃ 에 있어서, 무기막인 질화규소 (SiNx) 막을 100 nm 의 두께로 형성하고, 무기막/폴리이미드 수지가 형성된 적층체 웨이퍼를 얻었다.

[0440] 상기에서 얻어진 적층체 웨이퍼를 희염산 수용액에 침지하고, 무기막 및 폴리이미드 필름의 2 층을 일체로 하여 웨이퍼로부터 박리함으로써, 표면에 무기막이 형성된 폴리이미드 필름의 샘플을 얻었다. 이 샘플을 사용하여, 스가 시험기사 제조 SC-3H 형 헤이즈미터를 사용하여 JIS K7105 투명도 시험법에 준거하여 Haze 의 측정을 실시했다.

[0441] 측정 결과는 하기 기준으로 평가했다.

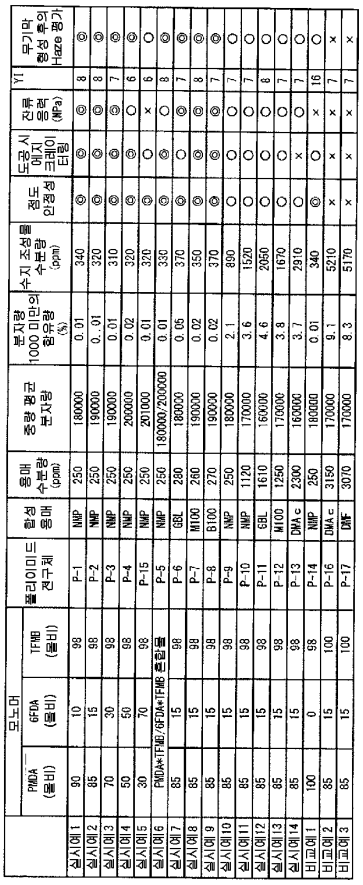
[0442] ◎ : Haze 가 5 이하 (Haze 「우량」)

[0443] ○ : Haze 가 5 초과 15 이하 (Haze 「양호」)

[0444] × : Haze 가 15 초과 (Haze 「불량」)

[0445] 이상과 같이 하여 각 항목에 대해 평가한 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3



	모노머 PMDA (몰비)	모노머 6FDA (몰비)	모노머 TFMB (몰비)	폴리이미드 전구체	합성 용매	용매 수분량 (ppm)	중량 평균 분자량	분자량 1000 미만의 함유량 (%)	수지 조성물 수분량 (ppm)	점도 안정성	도공 시 에지 크레이터링	잔류 응력 (MPa)	YI	무기막 형성 후의 Haze 평가
실시예 1	90	10	99	P-1	NMP	250	180000	0.01	340	◎	◎	◎	8	◎
실시예 2	85	15	98	P-2	NMP	250	190000	0.01	320	◎	◎	◎	8	◎
실시예 3	70	30	98	P-3	NMP	250	190000	0.01	310	◎	◎	◎	7	◎
실시예 4	50	50	98	P-4	NMP	250	200000	0.02	320	◎	◎	○	6	◎
실시예 5	30	70	98	P-15	NMP	250	201000	0.01	320	◎	○	×	6	○
실시예 6	PMDA+TFMB/6FDA+TFMB 혼합물			P-5	NMP	250	180000/200000	0.01	330	◎	◎	○	8	◎
실시예 7	85	15	98	P-6	GBL	280	180020	0.05	370	◎	○	◎	7	◎
실시예 8	85	15	98	P-7	M100	260	190000	0.02	350	◎	◎	◎	8	◎
실시예 9	85	15	98	P-8	6100	270	190000	0.02	370	◎	◎	◎	7	◎
실시예 10	85	15	98	P-9	NMP	250	180000	2.1	890	○	○	○	7	○
실시예 11	85	15	98	P-10	NMP	1120	170000	3.6	1520	○	○	○	7	○
실시예 12	85	15	98	P-11	GBL	1610	160000	4.6	2050	○	○	○	8	○
실시예 13	85	15	98	P-12	M100	1250	170000	3.8	1670	○	○	○	7	○
실시예 14	85	15	98	P-13	DMAc	2300	160000	3.7	2910	○	×	○	7	○
비교예 1	100	0	98	P-14	NMP	250	180000	0.01	340	◎	○	×	16	○
비교예 2	85	15	100	P-16	DMAc	3150	170000	9.1	5210	×	×	×	7	×
비교예 3	85	15	100	P-17	DMF	3070	170000	8.3	5170	×	×	×	7	×

[0446]

[0447] 표 3 으로부터 분명한 바와 같이, 일반식 (1) 및 (2) 로 나타내는 2 개의 구조 단위 (PMDA 및 6FDA) 를 포함하여, 용매 중의 수분량이 3000 ppm 미만이었던 실시예 1 ~ 14 에서는, 얻어진 수지 조성물의 폴리이미드 전구체의 분자량 1,000 미만의 함유량이 5 질량% 미만이었다. 이와 같은 수지 조성물은, 보존 시의 점도 안정성이 10 % 이하이며, 도공 시 에지 크레이터링이 15 mm 이하인 것을 동시에 만족시켰다.

[0448] 그리고, 이와 같은 수지 조성물을 경화한 폴리이미드 수지막은, 잔류 응력이 충분히 작고, 황색도가 14 이하 (15 ㎛ 막두께) 이며, 그 폴리이미드 수지막 상에 형성한 무기막의 Haze 가 15 이하인 것을 동시에 만족시켜, 우수한 특성을 갖는 것이 확인되었다.

[0449] PMDA 와 6FDA 의 몰비를 90/10 ~ 50/50 으로 한 경우에, 잔류 응력이 25 MPa 이하로, 특히 양호한 특성이 얻어졌다. 이것에 대해, PMDA 와 6FDA 의 몰비를 30 : 70 으로 한 실시예 5 에서는, 수지막의 잔류 응력이 불충분했다. 또, 일방의 구조 단위밖에 포함하지 않고, 즉 PMDA 와 6FDA 의 몰비를 100 : 0 으로 한 비교예 1 에서는, 폴리이미드 수지막의 잔류 응력 및 황색도가 불충분했다.

[0450] 또, 용매 중의 수분량이 3000 ppm 이상인 비교예 2, 3 에서는, 폴리이미드 전구체의 분자량 1,000 미만의 함유량이 5 질량% 이상이 되었다. 이 경우, 보존 시의 점도 안정성이 낮고, 도공 시의 에지 크레이터링이 불충분했다. 이와 같은 수지 조성물을 사용한 폴리이미드 수지막은, 잔류 응력 및 Haze 가 불충분했다.

[0451] 다음에 나타내는 실시예 15 ~ 실시예 21 에서는, 가열 경화 시의 산소 농도, 및 수지막의 박리 방법에 대한 실험을 실시했다.

[0452] [실시예 15]

[0453] 실시예 2 에서 얻어진 폴리이미드 전구체의 바니시 P-2 를, 무알칼리 유리 기판 (두께 0.7 mm) 위에 바 코터를

사용하여 도공했다. 계속해서, 실온에 있어서 5 분간 ~ 10 분간의 레벨링을 실시한 후, 열풍 오븐 중에서 140 ℃ 에 있어서 60 분간 가열하고, 도막이 형성된 유리 기판 적층체를 제작했다. 도막의 막두께는, 큐어 후 막두께가 15 ㎛ 가 되도록 했다. 이어서, 종형 큐어로 (코요 린드버그사 제조, 형식명 VF-2000B) 를 사용하여, 산소 농도가 10 ppm 이하가 되도록 조정하고, 380 ℃ 60 분간의 가열 경화 처리를 하여, 도막을 이미드화하고, 폴리이미드막 (폴리이미드 수지막) 이 형성된 유리 기판 적층체를 제작했다. 큐어 후의 적층체를 실온에 있어서 24 시간 정치한 후, 하기 방법으로 폴리이미드막을 유리 기판으로부터 박리했다.

[0454] 즉, 유리 기판측으로부터 폴리이미드막을 향하여, Nd : Yag 레이저의 제 3 고조파 (355 nm) 에 의해, 레이저광을 조사했다. 단계적으로 조사 에너지를 늘려, 박리가 가능해진 최소 조사 에너지로 레이저 조사하고, 유리 기판으로부터 폴리이미드막을 박리하여, 폴리이미드막을 얻었다.

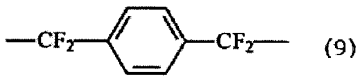
[0455] [실시예 16]

[0456] 실시예 14 의 유리 기판 대신에, 유리 기판 위에 박리층으로서 파릴렌 HT (등록상표, 닛폰 파릴렌 합동 회사 제조) 가 형성된 유리 기판을 사용했다.

[0457] 파릴렌 HT 가 형성된 유리 기판은, 하기 방법에 의해 제작했다.

[0458] 파릴렌 전구체 (파릴렌의 2 량체) 를 열증착 장치 내에 넣어, 중공 패드 (8 cm × 8 cm) 로 덮은 유리 기판 (15 cm × 15 cm) 을 시료실에 두었다. 진공 중에서 파릴렌 전구체를 150 ℃ 에서 기화시켜, 650 ℃ 에서 분해하고 나서, 시료실에 도입했다. 그리고, 실온에서, 패드에 덮여 있지 않은 영역 상에 파릴렌을 증착하고, 하기 식 (9) 로 나타내는 파릴렌 HT 가 형성된 유리 기판을 (8 cm × 8 cm) 를 제작했다.

[0459] [화학식 18]



(9)

[0460]

[0461] 그리고, 실시예 15 와 동일한 방법으로, 폴리이미드막/파릴렌 HT 가 형성된 유리 기판을 제작했다.

[0462] 그 후, 파릴렌 HT 가 형성되어 있지 않은 8 cm × 8 cm 의 외주 부분의 유리 적층체를 커트하면, 폴리이미드막은 유리 기판으로부터 용이하게 박리할 수 있어, 폴리이미드막을 얻었다.

[0463] [실시예 17]

[0464] 선행 기술, 특허문헌 4, 실시예 1 에 기재된 방법을 참조하여, 폴리이미드막을 제작했다.

[0465] 상기 실시예 15 의 유리 기판 대신에, 두께 18 ㎛ 의 동박 (미츠이 금속광업 주식회사 제조의 전해 동박 「DFF」) 을 사용하여, 실시예 14 와 동일한 방법으로, 폴리이미드막이 형성된 동박을 제작했다. 다음으로 이 폴리이미드막이 형성된 동박을 염화 제 2 철 에칭액에 침지시켜, 동박을 제거하여, 폴리이미드막을 얻었다.

[0466] [실시예 18]

[0467] 선행 기술, 특허문헌 4, 실시예 5 에 기재된 방법을 참조하여, 폴리이미드막을 제작했다.

[0468] 상기 실시예 15 와 동일한 방법으로 얻어진 폴리이미드막이 형성된 유리 기판을 제작한 후, 폴리이미드막의 표면에 점착 필름 (PET 필름 100 ㎛, 점착제 33 ㎛) 을 맞붙여, 유리 기판으로부터 폴리이미드막을 박리하고, 이어서 점착 필름으로부터 폴리이미드막을 분리하여, 폴리이미드막을 얻었다.

[0469] [실시예 19]

[0470] 실시예 15 의 실험 조건 중, 큐어 시의 산소 농도를, 100 ppm 으로 조정한 것 이외는, 실시예 15 와 마찬가지로 조작을 실시하여, 폴리이미드막을 얻었다.

[0471] [실시예 20]

[0472] 실시예 15 의 실험 조건 중, 큐어 시의 산소 농도를, 2000 ppm 으로 조정한 것 이외는, 실시예 15 와 마찬가지로 조작을 실시하여, 폴리이미드막을 얻었다.

[0473] [실시예 21]

[0474] 실시예 15 의 실험 조건 중, 큐어 시의 산소 농도를, 5000 ppm 으로 조정한 것 이외는, 실시예 15 와 마찬가지

로 조작을 실시하여, 폴리이미드막을 얻었다.

[0475] 이상과 같이 하여 얻어진 각 실시예의 폴리이미드 수지막에 대해, 각종 특성을 측정하여, 평가했다.

[0476] <폴리이미드 수지막 표리의 굴절률차의 평가>

[0477] 실시예 15 ~ 21 에서 얻어진 폴리이미드막의 표면과 이면의 굴절률 n 을, 굴절률 측정기 Model2010/M (제품명, Merricon 제조) 으로 측정했다.

[0478] <황색도 (YI 값) 의 평가>

[0479] 실시예 15 ~ 21 에서 얻어진 폴리이미드 수지막의 YI 를, 닛폰 덴쇼쿠 공업 (주) 제조 (Spectrophotometer : SE600) 로 D65 광원을 사용하여, YI 값 (막두께 15 ㎛ 환산) 을 측정했다.

[0480] <인장 신도의 평가>

[0481] 실시예 15 ~ 21 에서 얻어진 폴리이미드 수지막을 사용하여, 샘플 길이 5 × 50 mm, 두께 15 ㎛ 의 수지 필름을 인장 시험기 (주식회사 에이앤드디 제조 : RTG-1210) 를 사용하여, 23 ℃ 50 % Rh 분위기하에서, 속도 100 mm/min 으로 인장 시험을 실시하고, 인장 신도를 측정했다.

[0482] 이상과 같이 하여 각 항목에 대해 평가한 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4

[0483]

	수지 조성물	큐어 시 산소 농도 (ppm)	PI 박리 방법	PI 표리의 굴절률차	YI 값	신도
실시예 15	P-2	10	레이저 박리	0	9	40
실시예 16	P-2	10	박리층	0.01	8	40
실시예 17	P-2	10	동박 에칭	0.01	18	10
실시예 18	P-2	10	점착 필름	0.02	9	30
실시예 19	P-2	100	레이저 박리	0	9	35
실시예 20	P-2	2000	레이저 박리	0	13	35
실시예 21	P-2	5000	레이저 박리	0	23	35

[0484] 표 4 로부터 분명한 바와 같이, 폴리이미드 수지막은, 경화 시의 산소 농도를 2,000, 100, 10 ppm 으로 함으로써 황색도를 한층 더 저하시킬 수 있고, 레이저 박리 및/또는 박리층을 사용한 박리법에 의해, 수지막 표리의 저굴절률차, 저황색도 및 충분한 인장 신도를 만족시키는 것이 확인되었다.

[0485] 또, 폴리이미드 수지막의 박리법으로서 지지체에 동박을 사용하여 에칭한 실시예 17 에서는, 폴리이미드 수지막의 황색도가 높았다. 또, 인장 신도도 낮았다. 또, 점착 필름을 사용하여 박리한 실시예 18 의 경우에는, 표리의 굴절률차가 컸다. 또, 인장 신도도 충분하지 않았다.

[0486] 이상의 결과로부터, 본 발명에 관련된 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드 수지막은, 황색도가 작고, 잔류 응력이 낮고, 기계적 물성이 우수하고, 또한, 큐어 시의 산소 농도에 의한 황색도에 대한 영향이 작은 수지 필름인 것이 확인되었다.

[0487] 다음에 나타내는 실시예 22 ~ 실시예 27 에서는, 폴리이미드 전구체에 계면 활성제 및/또는 알콕시실란을 첨가한 경우의 효과에 대해 실험을 실시했다.

[0488] 실시예 2 에서 얻어진 폴리이미드 전구체의 바니시를 사용하여, 도포 줄무늬 및, 황색도 (YI 값) 의 큐어 시 산소 농도 의존성에 대해 평가를 실시했다.

[0489] [실시예 22]

[0490] 실시예 2 에서 얻어진 폴리이미드 전구체의 바니시 P-2 를 사용했다.

[0491] [실시예 23]

[0492] 실시예 2 에서 얻어진 폴리이미드 전구체의 바니시에, 수지 100 중량부에 대해, 0.025 중량부 환산의 실리콘계 계면 활성제 1 (DBE-821, 제품명, Gelest 제조) 을 용해시켜, 0.1 ㎛ 의 필터로 여과함으로써, 수지 조성물을 조정했다.

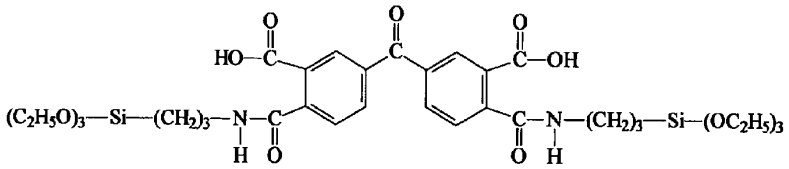
[0493] [실시예 24]

[0494] 실시예 2 에서 얻어진 폴리이미드 전구체의 바니시에, 수지 100 중량부에 대해, 0.025 중량부 환산의 불소계 계면 활성제 2 (메가팍크 F171, 제품명, DIC 제조) 를 용해시켜, 0.1 ㎛ 의 필터로 여과함으로써, 수지 조성물을 조정했다.

[0495] [실시예 25]

[0496] 실시예 2 에서 얻어진 폴리이미드 전구체의 바니시에, 수지 100 중량부에 대해, 하기 구조의 0.5 중량부 환산의 하기 식으로 나타내는 알콕시실란 화합물 1 을 용해시켜, 0.1 ㎛ 의 필터로 여과함으로써, 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 조정했다.

[0497] [화학식 19]

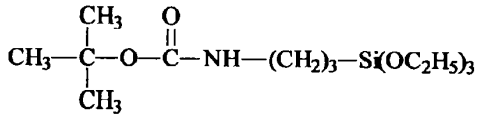


[0498]

[0499] [실시예 26]

[0500] 실시예 2 에서 얻어진 폴리이미드 전구체의 바니시에, 수지 100 중량부에 대해, 하기 구조의 0.5 중량부 환산의 하기 식으로 나타내는 알콕시실란 화합물 2 를 용해시켜, 0.1 ㎛ 의 필터로 여과함으로써, 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 조정했다.

[0501] [화학식 20]



[0502]

[0503] [실시예 27]

[0504] 실시예 2 에서 얻어진 폴리이미드 전구체의 바니시에, 수지 100 중량부에 대해, 0.025 중량부 환산의 상기 계면 활성제 1 및, 0.5 중량부 환산의 상기 알콕시실란 화합물 1 을 용해시켜, 0.1 ㎛ 의 필터로 여과함으로써, 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 조정했다.

[0505] 이상과 같이 하여 얻어진 각 실시예의 수지 조성물에 대해, 각종 특성을 측정하여, 평가했다.

[0506] <도공성 : 도공 줄무늬의 평가>

[0507] 실시예 21 ~ 26 에서 얻어진 수지 조성물을, 무알칼리 유리 기판 (사이즈 37 × 47 ㎜, 두께 0.7 ㎜) 위에 바코터를 사용하여, 큐어 후 막두께 15 ㎛ 가 되도록 도공을 실시했다. 그리고, 실온에서 10 분 방치한 후, 도막에 도공 줄무늬가 발생하고 있지 않은지 육안으로 확인했다. 도공 줄무늬의 갯수는, 3 회 도공을 실시하여, 평균치를 사용했다. 하기 기준으로 평가를 실시했다.

[0508] ◎ : 폭 1 ㎜ 이상, 길이 1 ㎜ 이상의 연속된 도공 줄무늬 0 개 (도공 줄무늬의 평가 「우량」)

[0509] ○ : 도공 줄무늬 1, 2 개 (도공 줄무늬의 평가 「양호」)

[0510] △ : 도공 줄무늬 3 - 5 개 (도공 줄무늬의 평가 「가」)

[0511] <황색도 (YI 값) 의 큐어 시 산소 농도 의존성>

[0512] 도공 줄무늬의 평가에서 얻어진 도막이 형성된 유리 기판을 사용하여, 큐어로 내의 산소 농도를 각각 10 ppm, 100 ppm, 2000 ppm 으로 각각 조정하고, 380 ℃ 60 분간으로 큐어한, 두께 15 ㎛ 의 폴리이미드막을, 닛폰 덴쇼쿠 공업 (주) 제조 (Spectrophotometer : SE600) 로 D65 광원을 이용하여, 황색도 (YI 값) 를 측정했다. 그리고, YI 값의 큐어 시 산소 농도 의존성을 하기 기준으로 평가했다.

[0513] 이상과 같이 하여 각 항목에 대해 평가한 결과를 표 5 에 나타낸다.

표 5

[0514]

	수지 조성물	추가 첨가제		도공 시 줄무늬 평가	YI 값 산소 농도 의존성
		(C) 계면 활성제	(d) 알콕시실란 화합물		
실시예 22	P-2	-	-	△	8/9/13
실시예 23	P-2	계면 활성제 1	-	○	8/9/9
실시예 24	P-2	계면 활성제 2	-	○	8/9/11
실시예 25	P-2	-	화합물 1	○	8/9/11
실시예 26	P-2	-	화합물 2	○	8/9/11
실시예 27	P-2	계면 활성제 1	화합물 1	◎	8/9/9

[0515] 또한, 표 5 에 나타내는 YI 값은, 오븐 내의 산소 농도를 각각 10 ppm, 100 ppm, 2,000 ppm 으로 각각 조정했을 때의 결과 (10 ppm/100 ppm/2000 ppm) 를 나타내고 있다.

[0516] 표 5 로부터 분명한 바와 같이, 수지 조성물에 계면 활성제 및/또는 알콕시실란 화합물을 첨가한 실시예 23 ~ 27 에서는, 첨가하고 있지 않은 실시예 21 에 비해, 수지 조성물의 도공 시 줄무늬가 2 개 이하이며, 폴리이미드 수지막의 황색도의 경화 시 산소 농도 의존성이 낮은 것을 동시에 만족시키는 것이 확인되었다.

[0517] 이상의 실시예로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 제 1 양태에 관련된 폴리이미드 전구체를 사용한 수지 조성물은,

[0518] 0.001 질량% 의 NMP 용액으로 했을 때의 308 nm 의 흡광도가, 용액의 두께 1 cm 에 있어서 0.1 이상, 0.5 이하인 알콕시실란 화합물을 함유한다.

[0519] 또, 그 수지 조성물을 경화한 폴리이미드 수지막은, 지지체와의 잔류 응력이 -5 MPa 이상, 10 MPa 이하이다.

[0520] 이 결과로부터, 본 발명의 제 1 양태에 관련된 수지 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드 수지막은, 유리 기판 (지지체) 과의 접착성이 우수하고, 레이저 박리 시에 파티클을 발생하지 않는 수지 필름인 것이 확인되었다.

[0521] 또, 이상의 실시예로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 제 2 양태에 관련된 폴리이미드 전구체를 사용한 수지 조성물은,

[0522] (1) 보존 시의 점도 안정성이 10 % 이하

[0523] (2) 도공 시 에지 크레이터링이 15 mm 이하

[0524] 인 것을 동시에 만족시킨다.

[0525] 또, 그 수지 조성물을 경화한 폴리이미드 수지막은,

[0526] (3) 잔류 응력이 25 MPa 이하

[0527] (4) 황색도가 14 이하 (15 ㎛ 막두께)

[0528] (5) 그 폴리이미드 수지막 상에 형성한 무기막의 Haze 가 15 이하

[0529] 인 것을 동시에 만족시킨다.

[0530] 그 폴리이미드 수지막은,

[0531] (6) 경화 시의 산소 농도를 2,000, 100, 10 ppm 으로 함으로써 황색도를 한층 더 저하시킬 수 있고,

[0532] (7) 레이저 박리 및/또는 박리층을 사용한 박리법에 의해, 수지막 표리의 저굴절률차, 저황색도를 만족시킬 수 있다.

[0533] 그리고, 그 수지 조성물에 계면 활성제 및/또는 알콕시실란 화합물을 첨가 함으로써,

[0534] (8) 수지 조성물의 도공 시 줄무늬가 2 개 이하이며,

[0535] (9) 폴리이미드 수지막의 황색도의 경화 시 산소 농도 의존성이 낮은 것

[0536] 을 동시에 만족시킨다.

[0537] 이 결과로부터, 본 발명에 관련된 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드 수지막은, 황색도가 작고, 잔류 응력이 낮고, 기계적 물성이 우수하고, 또한, 큐어 시의 산소 농도에 의한 황색도에 대한 영향이 작은 수지 필름인 것이 확인되었다.

[0538] 또한, 본 발명은 상기 실시 형태로 한정되지 않고, 여러 가지 변경하여 실시하는 것이 가능하다.

[0539] 산업상 이용가능성

[0540] 본 발명은, 예를 들어, 반도체 절연막, TFT-LCD 절연막, 전극 보호막, 플렉시블 디스플레이의 제조, 터치 패널 ITO 전극용 기판에, 특히 기판으로서 바람직하게 이용할 수 있다.

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	15950286
Filing Date:	11-Apr-2018
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Filer:	Diane Elizabeth Bennett/Michelle Douglas
Attorney Docket Number:	5063.14US01

Filed as Large Entity

Filing Fees for Utility under 35 USC 111(a)

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Extension - 4 months with $0 paid	1254	1	2320	2320
Miscellaneous:				
RCE- 2ND AND SUBSEQUENT REQUEST	1820	1	2000	2000
		Total in USD ($)		**4320**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	46635236
Application Number:	15950286
International Application Number:	
Confirmation Number:	3960
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Customer Number:	62274
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	5063.14US01
Receipt Date:	16-SEP-2022
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	16:28:03
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$4320
RAM confirmation Number	E20229FG28261047
Deposit Account	
Authorized User	
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Request for Continued Examination (RCE)	RCETransmittal-2nd.pdf	30746 f9de20b25b13d3a556a3d9e71a025ea3dee3cfda	no	2
Warnings:					
This is not a USPTO supplied RCE SB30 form.					
Information:					
2		AmendmentRCE.pdf	254629 ff8327784e0719130b7316eed07873736fc72e6f	yes	9

Multipart Description/PDF files in .zip description

Document Description	Start	End
Amendment Submitted/Entered with Filing of Continued Prosecution Application (CPA)/Request for Continued Examination(RCE)	1	1
Specification	2	2
Claims	3	4
Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment	5	9

Warnings:					
Information:					
3	Oath or Declaration filed	DeclarationUnder37-CFR-1.pdf	359312 79ab1efab734ae476e31c5834d4b0dc8bdcac9e9	no	6
Warnings:					
Information:					
4	Miscellaneous Incoming Letter	US20220242888A1-ProcessPreparingOrganotinCompounds.pdf	2850243 7b70d2faf99a7bb9222c920b20ef5e50cf5ffc7f	no	18
Warnings:					
Information:					

5	Extension of Time	ExtensionOfTime-4mo.pdf	21030 22b9b7e97b01685fa67029fb4cda349af3bb8f43	no	1
Warnings:					
Information:					
6	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	IDS_Form_SB_08a-signed.pdf	1035029 5eaeec24f59ae4261ff359eb880aa2483aa77e49	no	4
Warnings:					
Information:					
A U.S. Patent Number Citation or a U.S. Publication Number Citation is required in the Information Disclosure Statement (IDS) form for autoloading of data into USPTO systems. You may remove the form to add the required data in order to correct the Informational Message if you are citing U.S. References. If you chose not to include U.S. References, the image of the form will be processed and be made available within the Image File Wrapper (IFW) system. However, no data will be extracted from this form. Any additional data such as Foreign Patent Documents or Non Patent Literature will be manually reviewed and keyed into USPTO systems.					
7	Foreign Reference	KR10-2016-0132092A_EAO.pdf	4137559 60cebad051dd81bd43aec13474919c04bddc7a3d	no	44
Warnings:					
Information:					
8	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	41142 ab5773b0e0543926d53c733ed0a61f4a210e544f	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	8729690		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

<u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u>
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.
<u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u>
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.
<u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u>
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

Customer No. **62274**
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
11322 86th Avenue N.
Maple Grove, MN 55369
Telephone: (612) 315-4322
Facsimile: (612) 315-4321

Attorney Docket No.: 5063.14US01

REQUEST FOR CONTINUED EXAMINATION (RCE) TRANSMITTAL

Mail Stop RCE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

This is a Request for Continued Examination (RCE) under 37 C.F.R. § 1.114 of Application No. 15/950,286, filed April 11, 2018 for: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS, by: Joseph B. Edson, Thomas J. Lamkin, William Earley, and Truman Wambach.

1. Submission required under 37 C.F.R. § 1.114
   a. [ ] Previously submitted
      [ ] Please enter in the present application the unentered Amendment under 37 C.F.R. § 1.116, with any attachments, filed on _____ in said prior application.
      [ ] Consider the arguments in the Appeal Brief or reply Brief previously filed on _____
      [ ] Other _____

   b. [X] Enclosed
      [X] An Amendment is enclosed. Claims added by this Amendment are properly numbered consecutively beginning with the number next following the highest numbered claim in the prior application.
      [X] Declaration signed by inventor Joseph B. Edson.
      [X] Information Disclosure Statement (IDS).
      [X] Extension of Time – 4 month.

2. [X] The filing fee is calculated below:

	Claims Remaining After Amendment	Highest No. Previously Paid For	Present Extra (Equals)	~~Small Entity Rate~~	~~Add'l Fee~~	OR	**Large Entity Rate**	**Add'l Fee**
Total	10	- 20	= 0	~~x 50~~	~~$~~		**x 100**	**$0**
Indep.	1	- 3	= 0	~~x 240~~	~~$~~		**x 480**	**$0**
RCE fee				~~+ 1000~~	~~$~~		**+ 2000**	**$2000**
Ext of Time			= 4	~~+740~~	~~$~~		**+ 2320**	**$2320**
Mult. Dep.			= 0	~~[+ 430]~~	~~$~~		**[+ 860]**	**$0**
				~~TOTAL~~	~~$~~	OR	**TOTAL**	**$4320.00**

[ ] First Presentation of Multiple Dependent Claim [MDC]
* If the entry in Column 1 is less than the entry in Column 2, write "0" in Column 3.
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, write "20" in this space.
*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, write "3" in this space.
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found from the equivalent box in Column 1 of a prior Amendment or the number of claims originally filed.

3. [ ] Applicant(s) is/are entitled to small entity status in accordance with 37 CFR 1.27.

4. [X] The Commissioner is authorized to charge a credit card in the amount of **$4320.00** (The RCE fee under 37 C.F.R. § 1.17(e) is required by 37 C.F.R. § 1.114 when the RCE is filed). The Commissioner is hereby authorized to grant any extensions of time and to charge any fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 that may be required during the entire pendency of this application to Deposit Account No. 60-1363.

Respectfully submitted,

/Diane Bennett/

Diane E. Bennett, Ph.D.
Registration No. 63,240

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No. 60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

September 16, 2022 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Attorney Docket No.: 5063.14US01

Edson et al. Confirmation No.: 3960

Application No.: 15/950,286 Examiner: Tanisha Diggs

Filed: April 11, 2018 Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

AMENDMENT

Mail Stop Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

INTRODUCTORY COMMENTS

In response to the Final Office Action dated January 6, 2022, the Advisory Action dated April 1, 2022, and the Notice of Appeal dated April 5, 2022, please enter the following amendments and consider the following remarks. This Amendment includes:

A. Amendments to the Specification

B. Amendments of the Claims

C. Remarks

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No. 60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

September 16, 2022 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

AMENDMENTS TO THE SPECIFICATION

In the Specification

Please substitute the following amended paragraph(s) and/or section(s) (deleted matter is shown by strikethrough and added matter is shown by underlining):

At page 1, line 18- line 26, please replace the paragraph with the following:

In a first aspect, the invention pertains to a composition comprising a monoalkyltin trialkoxide compound represented by the chemical formula $RSn(OR')_3$ or a monoalkyl tin triamide compound represented by the chemical formula $RSn(NR'_2)_3$ and no more than 4 mole% dialkyltin compounds relative to the total tin amount, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. The monoalkyl tin triamide can be reacted with an alcohol represented by the formula HOR" in an organic solvent to form $RSn(OR")_3$~~$RSnOR"_3$~~, wherein R" is independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms to form a product composition, wherein the product composition has no more than 4 mole% dialkyltin compounds relative to the total amount of tin.

At page 2, line 8-line 14, please replace the paragraph with the following:

In other aspects, the invention pertains to a method to selectively form a monoalkyltin trialkoxide compound with low dialkyl tin contamination, the method comprising reacting $RSn(NR'_2)_3$ with an alcohol represented by the formula HOR" in an organic solvent to form $RSn(OR")_3$~~$RSnOR"_3$~~, wherein the $RSn(NR'_2)_3$ reactant has no more than about 4 mole% dialkyl tin contaminants and is the product of the method of claim 17, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

Entegris, EX1004, p. 543

AMENDMENTS OF THE CLAIMS

A detailed listing of all claims that are, or were, in the present application, irrespective of whether the claim(s) remains under examination in the application are presented below. The claims are presented in ascending order and each includes one status identifier. Those claims not cancelled or withdrawn but amended by the current amendment utilize the following notations for amendment: 1. deleted matter is shown by strikethrough for six or more characters and double brackets for five or less characters; and 2. added matter is shown by underlining.

1. (Previously Presented) A high purity liquid composition comprising:

a monoalkyl tin triamide compound represented by the chemical formula $RSn(NR'_2)_3$ and no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity relative to the total tin amount,

wherein R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and

wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

2. (Original) The composition of claim 1 wherein R is a branched alkyl ligand represented by $R^1R^2R^3C$-, where R^1 and R^2 are independently an alkyl group with 1-10 carbon atoms, and R^3 is hydrogen or an alkyl group with 1-10 carbon atoms.

3. (Original) The composition of claim 1 wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl ($(CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_2(CH_3)_2C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)CH$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl.

4. (Original) The composition of claim 1 wherein R' comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, or t-butyl group.

5. (Original) The composition of claim 1 wherein R' comprises a t-amyl group.

6. (Previously Presented) The composition of claim 1 comprising essentially no dialkyltin compounds as measured with an approximate 0.1mole% detection limit.

Entegris, EX1004, p. 544

7. (Original) A solution comprising the composition of claim 1 and an organic solvent.

8. (Original) The solution of claim 7 having a concentration from about 0.005M to about 0.5M and wherein the solvent comprises an alcohol.

9. (Original) The solution of claim 7 wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl ($(CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_3(CH_3)_2C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)CH$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl, and wherein R' comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, t-butyl group, or t-amyl group.

10. (Cancelled)

11. (Withdrawn-Currently Amended) A method to selectively form a monoalkyltin trialkoxide compound with low dialkyl tin contamination, the method comprising,

reacting the composition of claim 1 with an alcohol represented by the formula HOR" in an organic solvent to form $\underline{RSn(OR")_3}$~~RSnOR"$_3$~~, wherein R" is independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms to form a product composition, wherein the product composition has no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity relative to the total amount of tin.

12-16. (Cancelled)

Entegris, EX1004, p. 545

REMARKS

Claims 1-9 and 11 are pending. Claim 11 is amended to correct a typographical error in the presentation of the formula in line 4. The specification supports the amendment of claim 11, for example, at page 1, line 19. The specification is amended to correct typographical errors in the presentation of the formula for a monoalkyltin trialkoxide compound. The specification supports the amendment, for example, at page 2, lines 8-9. No new matter is introduced.

Rejection under 35 U.S.C. § 103 Over Deelman and Meyers

The Examiner rejected claims 1-9 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Deelman et al. (U.S. patent application 2011/0166268, hereinafter "Deelman") in view of Meyers et al. (U.S. patent application 2016/0116839, hereinafter "Meyers"). Claims 2-9 depend from claim 1. A *prima facie* case of obviousness has not been established and, as such, Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection.

Claim 1 specifies a high purity liquid composition comprising a monoalkyl tin triamide compound having no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity. The Examiner cites Deelman for teaching high purity monoalkyl tin compounds. The Examiner recognizes that Deelman fails to teach a monoalkyl tin trialkylamide compound and no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds, as specified in claim 1.

Deelman does not teach or suggest that the disclosed method would be suitable for preparing high purity monoalkyltin tri**amide** compounds.

The Examiner cites Meyers for remedying the deficiencies of Deelman. Meyers is the prior work of the Applicant. The Examiner refers to paragraphs of Meyers for teaching alkyltin compounds with organic ligands such as dialkylamides and solvents such as alcohols. Yet the Examiner does not assert that Meyers teaches monoalkyltin compounds having the claimed purity with respect to dialkyl compounds recited in claim 1. Indeed, as the Declaration filed on January 19, 2021 states, at the time of filing the present application, the claimed purity of the monoalkyltin compounds **was not achievable** through the use of an alkyl lithium reaction, through the use of an alkyl lithium reaction with a subsequent conventional distillation step, or through other synthesis and/or purification processes that were then known in the art.

Entegris, EX1004, p. 546

The Examiner notes in the Advisory Action that the instant claims are drawn to a composition and not a method of making. In reply, Applicant reminds that Examiner that the method used affects the composition and is thus instructive in ascertaining the features of the composition. In particular, the method of making affects both the product produced and its purity and is thus relevant to the present arguments and instant claims. In particular, the cited art needs to provide a reasonable expectation of success with respect to practice of the claimed invention. "The Board seemed to believe that the 'reasonable expectation of success' inquiry looked to whether one would reasonably expect the prior art references to operate as those references intended once combined. That is not the correct inquiry - one must have a motivation to combine accompanied by a reasonable expectation of achieving what is claimed in the patent-at-issue." *Intelligent Bio-Systems, Inc. v. Illumina Cambridge Ltd.*, 821 F.3d 1359, 1367 (Fed. Cir. 2016).

To more fully address the Examiner's concerns regarding the teachings of Deelman, the Applicant files a Declaration under 37 C.F.R. § 1.132 signed by inventor Joseph Edson. The Declaration presents results of an in-house experiment that **adapted** the method of Deelman to try to make a monoalkyltin triamide product. As noted above, Deelman does not teach *or suggest* that the disclosed method would be suitable for preparing high purity monoalkyltin triamide compounds. As described in the Declaration, Applicant has tried to make a monoalkyltin compound of $RSn(T)_3$ with T being an amine ligand following the teachings of Deelman. (See, for example, paragraphs [0040]-[0043] and Example 2 of Deelman.) Applicant reacted an $RSn(Hal)_3$ compound (nbutyltin trichloride) with a 3-fold molar excess of an H-T compound (diethylamine), and water, under stirring, to try to form an $RSn(T)_3$ product (nbutyltin trisdiethylamine). The target $nBuSn(NEt_2)_3$ product was expected to have a ^{119}Sn NMR peak at about -90 ppm. However, the ^{119}Sn NMR spectrum of the reaction medium was absent any peaks in the range from 250 ppm to -450 ppm. For comparison, the ^{119}Sn NMR spectrum of a monoalkyltin triamide compound exemplified in the instant application has a distinct peak corresponding to the monoalkyltin triamide compound:

Entegris, EX1004, p. 547

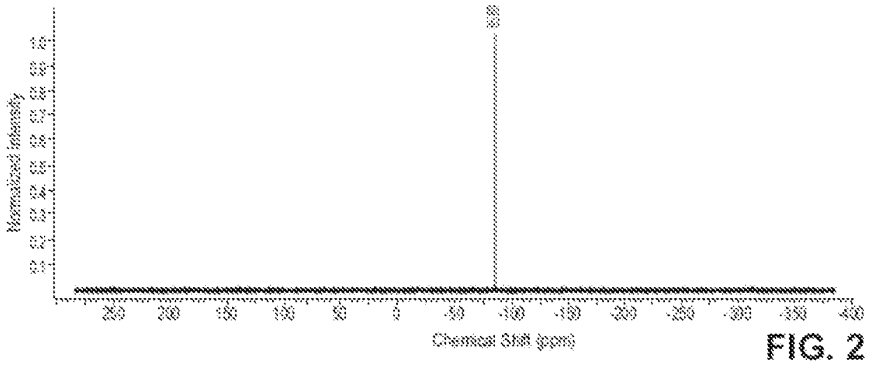


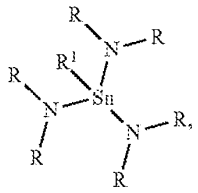
FIG. 2

As the Declaration states, the claimed high purity liquid compositions according to claim 1 are not achievable through the method disclosed by Deelman.

As objective evidence of patentability of the composition of claim 1, Applicant submits a recently published patent application US 2022/0242888, filed by Entegris, Inc. and entitled "Process for Preparing Organotin Compounds" (hereinafter "the Entegris application"). The Entegris application is directed to "a facile process for preparing certain organotin compounds having alkyl and alkylamino substituents…for example tris(dimethylamido)isopropyl tin, in a highly pure form." (See the Abstract and paragraph [0005] of the Entegris application.) In paragraph [0004], the Entegris application states that "there is a need for improved methodology for manufacturing such organotin compounds in highly pure forms for use in the deposition of highly pure tin oxide films." In paragraphs [0005] and [0024], the highly pure forms are associated with "very little dialkyl impurity present." Specifically, in paragraph [0024], the asserted invention of the Entegris application is described as shown below:

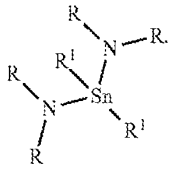
[0024] As noted above, the process of the invention makes it possible to synthesize compounds of Formula (I) in very high purity, including with very little di-alkyl impurity present. Accordingly, in another aspect, the invention provides a composition comprising a compound of Formula (I):

(I)



wherein each R is independently chosen from a C_1-C_5 alkyl group, and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, wherein said composition comprises less than about 0.5% by mole, of a compound of Formula (II):

(II)



The "invention" of the Entegris application as described above and in Entegris claim 1 is clearly predated by instant claim 1, since the Entegris application's priority date is January 29, 2021. Similarly, the "invention" of the Entegris application as described in paragraphs [0026]-[0031] is also clearly predated by instant claim 6. Applicant's priority date is April 11, 2018, which is more than two and a half years prior to the Entegris application.

The Entegris application asserts an unmet need for highly pure monoalkyl tin triamide compounds. As evidenced by the filing of a patent application, Entegris believes the disclosed methods and compositions represent patentable improvements more than two and a half years after Applicant's priority date. Entegris is a long established supplier to the semiconductor industry founded in 1966 and with more than $1.6B in revenue (according to Wikipedia). Thus, the Entegris application supports with objective evidence the above arguments regarding the limitations of the

teachings of Deelman and Meyers as well as the need for the instantly claimed products and methods.

With all due respect, Meyers does not remedy the failure of Deelman to teach a monoalkyl tin triamide compound and no more than 0.5 mole% dialkytin compounds as an impurity. Thus, the combined teachings of Deelman and Meyers do not render Applicant's claimed invention *prima facie* obvious.

Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection of claims 1-9 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Deelman in view of Meyers. While Applicant does not acquiesce with respect to the specific assertions directed to the features of the dependent claims, these are not comments on further here since the arguments directed to independent claim 1 above are dispositive.

CONCLUSION

In view of the foregoing, it is submitted that this application is in condition for allowance. Favorable consideration and prompt allowance of the application are respectfully requested.

The Examiner is invited to telephone the undersigned if the Examiner believes it would be useful to advance prosecution.

Respectfully submitted,

/Diane Bennett/

Diane E. Bennett, Ph.D.
Registration No. 63,240

Customer No. **62274**
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, Minnesota 55369
Telephone: (612) 315-4322

Entegris, EX1004, p. 550

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:	Attorney Docket No.: 5063.14US01
Edson et al.	Confirmation No.: 3960
Application No.: 15/950,286	Examiner: Tanisha Diggs
Filed: April 11, 2018	Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

DECLARATION UNDER 37 C.F.R. 1.132

Mail Stop RCE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Commissioner:

1. I, Joseph B. Edson, Ph.D., am presently a Director of Synthesis Scaleup at Inpria Corporation (Corvallis, Oregon), which is Applicant of the above-referenced patent application.

2. I am an inventor of the present application.

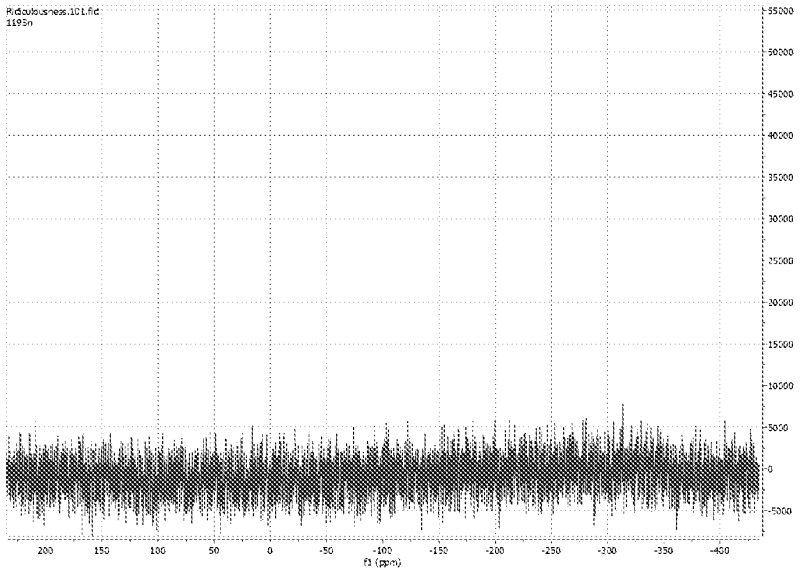
3. I have a Ph.D. from Cornell University (Ithaca, NY). A copy of my Curriculum Vitae is attached.

4. I understand that the present claims of the above noted patent application have been rejected based in part on a reference by Deelman et al. that is asserted to disclose the high purity liquid compositions as presently claimed.

5. The present claim 1 is directed to high purity liquid compositions comprising high purity monoalkyltin triamide compounds. These monoalkyltin triamide compounds have no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity.

6. An in-house experiment following the method of Deelman et al., as described in U.S. patent application 2011/0166268, was conducted under my direction. The experiment considered the reaction of $nBuSnCl_3$ with $HNEt_2$ in aqueous solution. A 3-fold molar excess of $HNEt_2$ relative to $nBuSnCl_3$ was used in the reaction. Immediately upon combining the reagents, a bulk, white precipitate was formed. The precipitate was consistent with the formation of nBuSnOOH based on prior work with monoalkyltin hydrolysates, such as described in Examples 1 and 2 of U.S. patent number 10,642,153. The reaction medium was separated from the precipitate and subjected to ^{119}Sn NMR analysis.

7. The ^{119}Sn NMR spectrum of the reaction medium described in paragraph 6 is shown below. The target $nBuSn(NEt_2)_3$ product was expected to have a ^{119}Sn NMR peak at about 90 ppm. However, the ^{119}Sn NMR spectrum of the reaction medium was absent any peaks in the range from 250 ppm to -450 ppm.

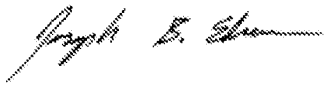


8. The ^{119}Sn NMR spectrum shown in paragraph 7 indicates that an n-butyltin tris(diethylamine) ($nBuSn(NEt_2)_3$) compound was not formed.

9. To the best of my knowledge, the claimed high purity liquid compositions according to claim 1 are not achievable through the method disclosed by Deelman et al. Generally monoalkyltin triamides would be expected to hydrolyze in aqueous solution, so the Deelman approach is believed not to be viable for the preparation of these compounds.

10. I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Date: 9/14/22



Joseph B. Edson, Ph.D.

Entegris, EX1004, p. 553

Joseph Burton Edson

908 SE Bayshore Cir ▪ Corvallis, Oregon 97333 ▪ (970) 768-1843 ▪ jbe888@gmail.com

HIGHLIGHTS

- Project manager with experience in overseeing product development and internal/pilot level scale up
- Implemented and leads a team of chemists and engineers on developing quality assay determination and measurement methods for organotin EUV photoresist precursors to satisfy customer demands
- Oversees technological transfer, joint chemistry development and quality assay agreement specifications with external suppliers
- Experienced cross-functional team worker in supporting customer demands and requests, internal pilot plant operations and qualification, quality assay and assurance, amongst others
- Experienced in generation and protection of new IP
- Highly skilled synthetic chemist with 10+ years research experience in organic, organometallic and polymer chemistry
- Extensive experience with spectroscopic analysis including NMR, FTIR, ReactIR, UV-Vis, GC/MS, GC-AED, ICP-OES, and ICP-MS
- Experienced with use of polymer characterization methods including GPC, DSC, TGA, SEM, AFM, and MALDI-TOF MS.

EDUCATION

Ph.D., Chemistry (Organic, Polymer, Organometallic), (June 2009)
M.S., Chemistry (Organic, Polymer, Organometallic), (June 2006)
CORNELL UNIVERSITY, Ithaca, New York
GPA 4.0/4.0 overall

B.S., Chemistry, *Magna Cum Laude* (May 2004)
COLORADO SCHOOL OF MINES, Golden, Colorado
GPA 3.7/4.0 overall

PROFESSIONAL/RESEARCH EXPERIENCE

2022 - Present — **Director, Synthesis Scaleup** INPRIA CORP

- Oversees HVM organotin synthesis operations and quality measurement determination and methods for resist precursor products.

2017-2022 — **Principal Chemist,** INPRIA CORP

- Manages a team of chemist/engineer(s) in organotin resist precursor product development and internal/pilot level scale-up.
- Implemented and leads a team of chemists and engineers on developing quality assay determination and measurement methods including NMR, GC/MS, GC-AED and ReactIR techniques.
- Oversees technological transfer, joint chemistry development and quality assay agreement specifications with external suppliers on incoming precursors.
- Works cross-functionally with a number of teams on supporting customer demands, pilot plant and HVM formulation operations and qualification, quality assay and assurance, amongst others.

2014-2017 — **Staff Research Chemist,** INPRIA CORP

- Developed synthesis routes to new EUV photolithography organotin precursors.
- Implemented and developed scale-up methods for producing organotin precursors on the multi-kilogram scale.

2013-2014 — **Application Scientist,** OLEFINS AND CATALYSTS, FREESLATE, INC.
MANAGER: DR GREGOR HSIAO (gregor.hsiao@gmail.com)

- Provided marketing support to chemicals and energy sales team. Specifically on polyolefin workflows using Freeslate's automated high throughput research tools.
- Actively worked in a team on new product development to expand polyolefin workflow capabilities for automated high throughput research – specifically on heterogeneous olefin polymerization catalysts.

2012-2013 **Post-Doctoral Research Assistant,** UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
ADVISOR: PROFESSOR T. DON TILLEY (tdtilley@berkeley.edu)

- Developed new nickel-based catalysts for hydrosilylation of olefins.
- Investigated mechanism of olefin hydrosilylation with newly discovered nickel-based catalysts.

2009-2012 **Post-Doctoral Research Assistant,** LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY
ADVISOR: DR JAMES M BONCELLA (boncella@lanl.gov)

- Developed new proton exchange membranes (PEMs) incorporating imidazole functionality for use in PEM fuel cells.
- Investigated tetraalkylammonium ion decomposition pathways for applications in anionic exchange membrane fuel cells.
- Investigated photoinduced electron transfer to drive DNA-like formation.
- Develop visible-light-induced photocleaveable protecting groups for amines.

2004-2009 **Graduate Research Assistant**, CORNELL UNIVERSITY
ADVISOR: PROFESSOR GEOFFREY W COATES (coates@cornell.edu)

- Developed bis(phenoxyketimine)titanium complexes for living and isoselective polymerization of propylene.
- Investigated methods for the synthesis of block copolymers from propylene and ethylene
- Demonstrated first synthesis of isotactic polypropylene-based thermoplastic elastomers from propylene and ethylene via sequential monomer addition using bis(phenoxyketimine)titanium complexes.
- Demonstrated first synthesis of the cis-isotactic polymer microstructure of poly(1,5-hexadiene) and poly(1,6-heptadiene) using cyclometallated phenoxyamine hafnium dialkyl complexes.

2002-2004 **Undergraduate Research Assistant,** COLORADO SCHOOL OF MINES
ADVISOR: PROFESSOR DANIEL M KNAUSS (dknauss@mines.edu)

- Examined sulfide and selenide-based activated monomers for use in step-growth polymerization reactions via nucleophilic aromatic substitution.

PATENTS

Clark, Benjamin L., Smiddy, Dominick, Lamkin, Thomas J., Geniza, Mark, Edson, Joseph B., Gates, Craig M., (**2020**) "Monoalkyl tin trialkoxides and/or monoalkyl tin triamides with low metal contamination and/or particulate contamination, and corresponding methods" *U.S. Patent No. US 2020/0241413 A1*

Edson, Joseph B., Lamkin, Thomas J., Earley, William, Wambach, Truman, (**2019**) "Monoalkyl tin compounds with low polyalkyl contamination, their compositions and methods" *U.S. Patent No. US 2019/0315782 A1*

Meyers, Stephen T., Anderson, Jeremy T., Cardineau, Brian J., Edson, Joseph B., Jiang, Kai, Keszler, Douglas A., Telecky, Alan J., (**2017**) "Organotin Oxide Hydroxide Patterning Compositions, Precursors, and Patterning" *U.S. Patent No. US 2017/0102612 A1*

Meyers, Stephen T., Anderson, Jeremy T., Edson, Joseph B., Jiang, Kai, Keszler, Douglas A., Kocsis, Michael K., Telecky, Alan J., Cardineau, Brian J. (**2016**) "Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions and Corresponding Methods" *U.S. Patent No. US 2016/0116839 A1*

Coates, G. W., Edson, J. B.; (**2010**) "Group IV Olefin Polymerization Catalysts and Polymerization Methods" *International Patent No. WO 2010/148381 A3*

SELECTED PUBLICATIONS

Edson, J. B.; Macomber, C. S.; Pivovar, B. S.; Boncella, J. M. "Hydroxide Based Decomposition Pathways of Alkyltrimethylammonium Cations" *J. Membr. Sci.* **2012**, 399-400, 49-59.

Edson, J. B.; Spencer, L. P.; Boncella, J. M. "Photorelease of Primary Aliphatic and Aromatic Amines by Visible-Light-Induced Electron Transfer" *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6156-6159.

Edson, J. B.; Coates, G. W. "Cyclopolymerization of Nonconjugated Dienes with a Tridentate Phenoxyamine Hafnium Complex Supported by an sp^3-C Donor: Isotactic Enchainment and Diastereoselective Cis-Ring Closure" *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1900-1906.

Edson, J. B.; Keresztes, I.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. "Alkene Polymerization Catalysts Bearing Tridentate Phenoxyamine Ligands with sp^3 C Donors" *ChemCatChem* **2009**, *1*, 122-130.

Edson, J. B.; Domski, G. J.; Rose, J. M.; Bolig, A. D.; Brookhart, M.; Coates, G. W. "Living Transition Metal-Catalyzed Alkene Polymerization: Polyolefin Synthesis and New Polymer Architectures" In *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*; Matyjaszewski, K.; Müller, A. H. E., Eds; Wiley-VCH, **2009**, 169-237.

Edson, J. B.; Wang, Z.; Kramer, E. J.; Coates, G. W. "Fluorinated Bis(phenoxyketimine)titanium Complexes for the Living, Isoselective Polymerization of Propylene: Multiblock Isotactic Polypropylene Copolymers via Sequential Monomer Addition" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4968-4977.

Edson, J. B.; Knauss, D. M. "Thianthrene as an Activating Group for the Synthesis of Poly(aryl ether thianthrene)s by Nucleophilic Aromatic Substitution" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6353-6363.

5 other co-authored publications: *Bioconjugate Chem.*, *Comprehensive Polymer Science, Complex Macromolecular Architectures, Chem. Commun., Polymer*

ABSTRACTS

Edson, J. B.; Knauss, D. M. "Preparation and Properties of Poly(aryl ether thianthrene)s" *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **2004**, *45*, 1020-21.

AWARDS

May 2004	Outstanding Graduating Senior Award, Colorado School of Mines Department of Chemistry
May 2003	American Chemical Society Division of Analytical Chemistry 2003 Undergraduate Award, Colorado School of Mines Department of Chemistry
May 2002	Outstanding Organic Chemistry Student Award, Colorado School of Mines Department of Chemistry
April 2000	Presidential Scholarship, Colorado School of Mines

PRESENTATIONS AND POSTERS

Freeslate, Inc. Webinar on Automated High Throughput Synthesis: Sunnyvale, CA (November 2013); interactive oral presentation.

ACS Advances in Polyolefins Meeting: Santa Rosa, CA (October 2013); oral presentation.

ACS National Meeting: Denver (August 2011); invited oral presentation.

Los Alamos National Laboratory, Chemistry Capability Review (May 2010); poster.

Cornell University, Graduate Student Summer Seminar Series (June 2009); oral presentation.

Cornell University, Polymer Outreach Program Symposium (May 2008); poster.

ACS National Meeting: Boston (August 2007); poster.

ACS National Meeting: Anaheim (March 2004); poster.

US 20220242888A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2022/0242888 A1**

Kuiper et al. (43) **Pub. Date: Aug. 4, 2022**

(54) **PROCESS FOR PREPARING ORGANOTIN COMPOUNDS**

(71) Applicant: **ENTEGRIS, INC.**, Billerica, MA (US)

(72) Inventors: **David Kuiper**, Brookfield, CT (US); **David M. Ermert**, Danbury, CT (US); **Thomas Coyne**, Stormville, NY (US)

(21) Appl. No.: **17/585,971**

(22) Filed: **Jan. 27, 2022**

Related U.S. Application Data

(60) Provisional application No. 63/143,550, filed on Jan. 29, 2021.

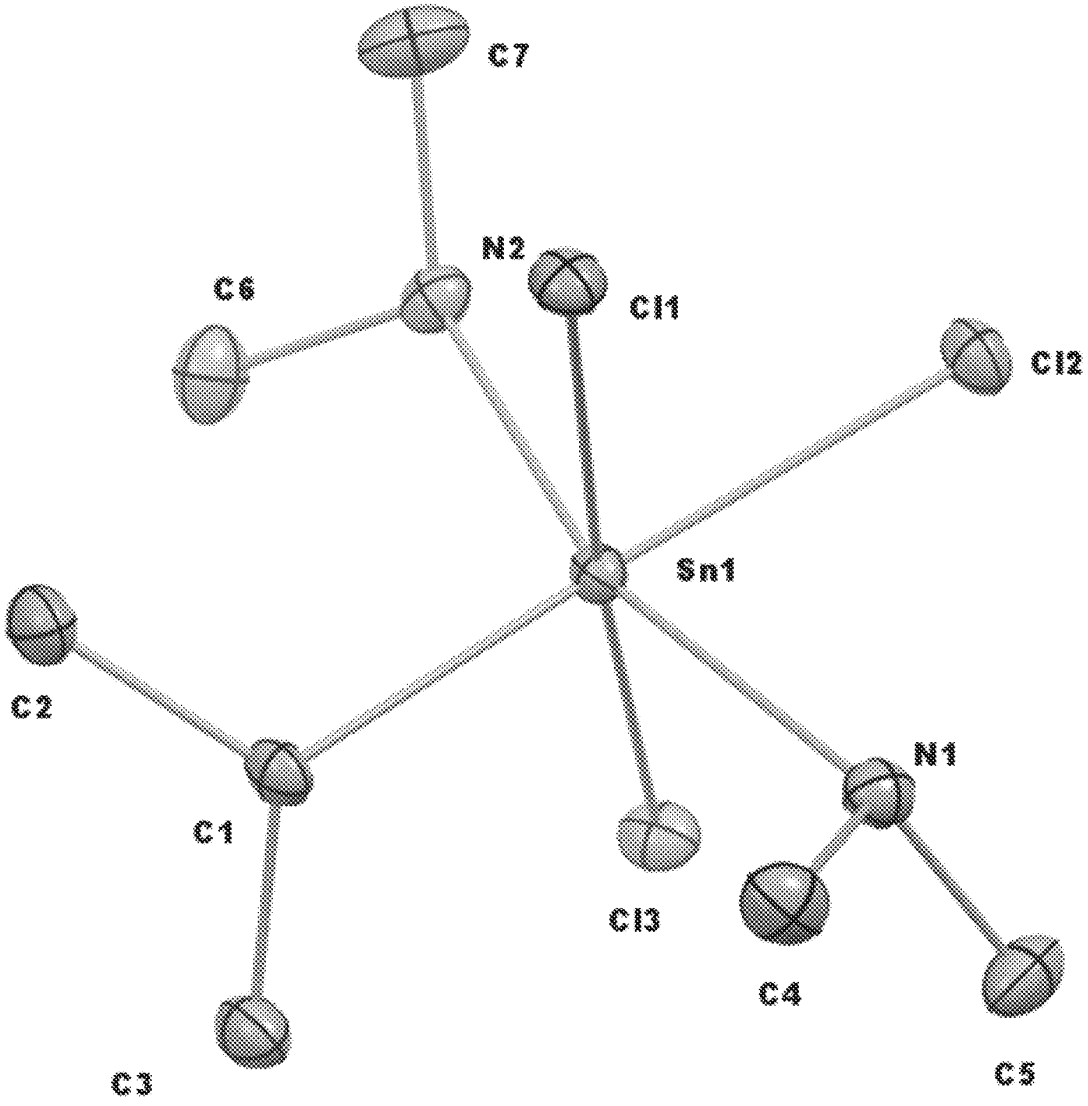
Publication Classification

(51) **Int. Cl.**
C07F 7/22 (2006.01)

(52) **U.S. Cl.**
CPC *C07F 7/2284* (2013.01); *C07F 7/2296* (2013.01)

(57) **ABSTRACT**

Provided is a facile process for preparing certain organotin compounds having alkyl and alkylamino substituents. The process provides organotin precursor compounds, for example tris(dimethylamido)isopropyl tin, in a highly pure form. As such, the products of the process are particularly useful in the deposition of high-purity tin oxide films in, for example, extreme ultraviolet light (EUV) lithography techniques used in microelectronic device manufacturing.



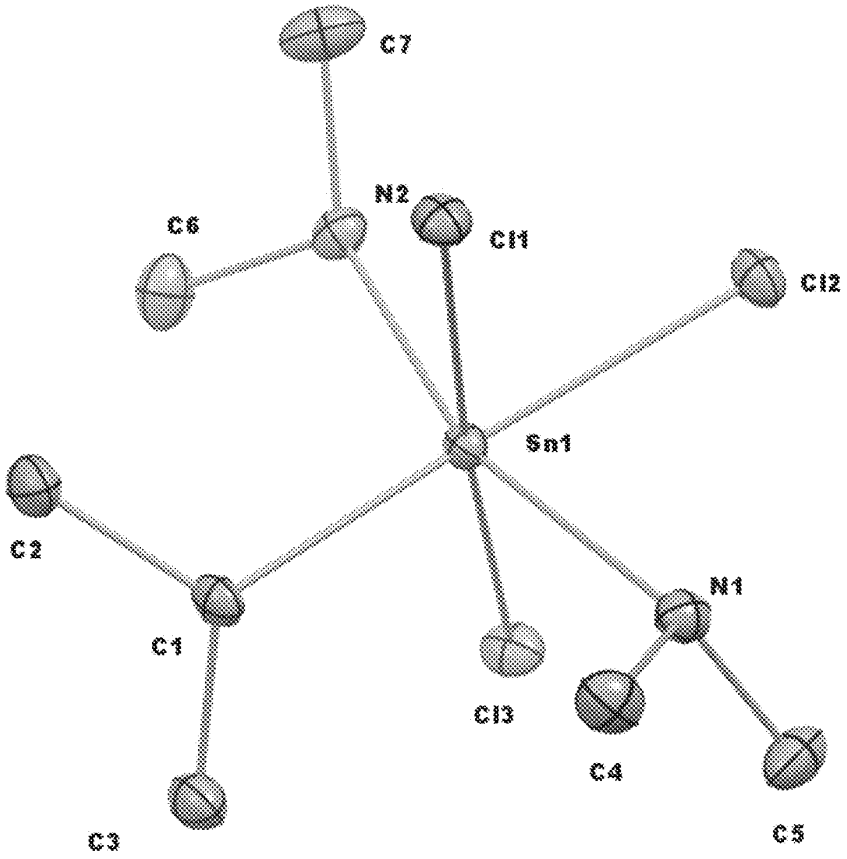


Figure 1

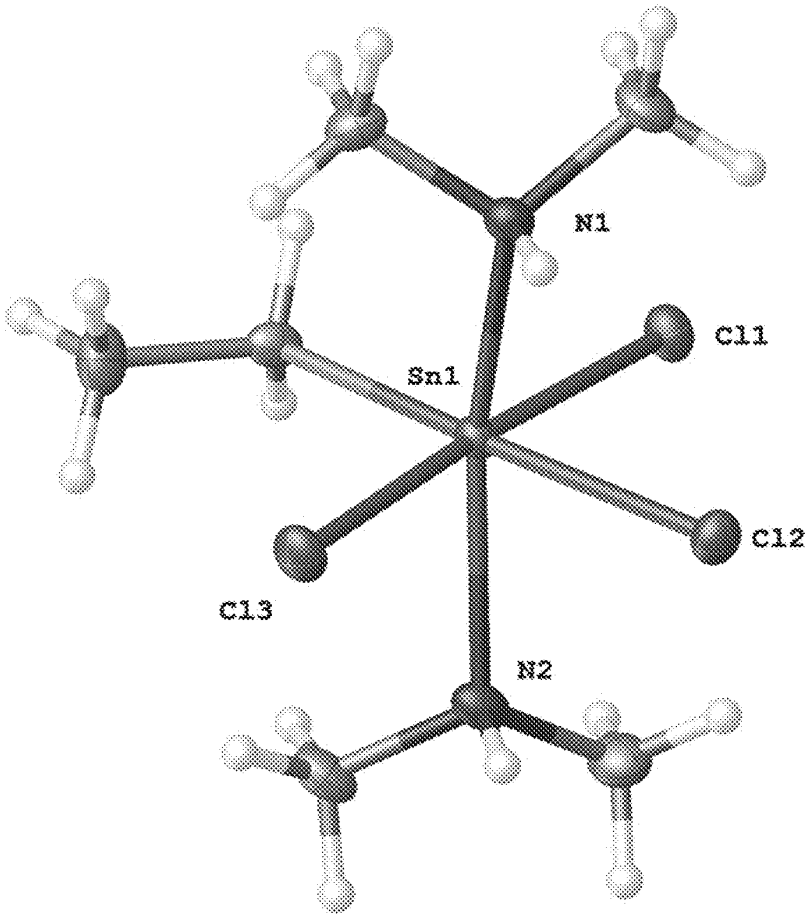


Figure 2

PROCESS FOR PREPARING ORGANOTIN COMPOUNDS

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] This application claims the benefit under 35 USC 119 of U.S. Provisional Patent Application No. 63/143,550 filed Jan. 29, 2021, the disclosure of which is hereby incorporated herein by reference in its entirety.

TECHNICAL FIELD

[0002] This invention belongs to the field of organotin chemistry. In particular, it relates to a facile process for preparing certain organotin compounds, for example tris (dimethylamido)isopropyl tin with extremely high selectivity.

BACKGROUND

[0003] Certain organotin compounds have been shown to be useful in the deposition of highly pure tin (II) oxide in applications such as extreme ultraviolet (EUV) lithography techniques used in the manufacture of certain microelectronic devices.

[0004] Of particular interest are organotin compounds having a combination of alkylamino groups and alkyl groups, which are useful as liquid precursors in the deposition of tin-containing films onto microelectronic device substrates. Accordingly, there is a need for improved methodology for manufacturing such organotin compounds in highly pure forms for use in the deposition of highly pure tin oxide films.

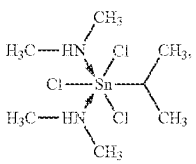
SUMMARY

[0005] Provided is a facile process for preparing certain organotin compounds having alkyl and alkylamino substituents. The process is especially useful in those circumstances where polyalkyl by-products cannot be effectively removed via distillation, for example dialkyl tin dialkylamides versus monoalkyl-species, due to their close proximity in boiling points. The process provides organotin precursor compounds, for example tris(dimethylamido)isopropyl tin (CAS No. 1913978-89-8), in a highly pure form. As such, the products of the process are particularly useful as precursors in the deposition of tin oxide films in, for example, extreme ultraviolet light (EUV) lithography techniques used in microelectronic device manufacturing.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

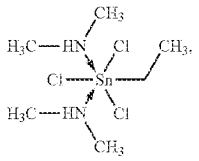
[0006] FIG. **1** is a crystal structure depiction of a compound of Formula (A-a):

(A-a)



[0007] FIG. **2** is a crystal structure depiction of a compound of Formula (A-d):

(A-d)



i.e., the bis-dimethyl amine Lewis base adduct of ethyl tin trichloride.

DETAILED DESCRIPTION

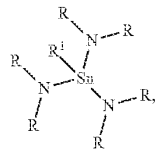
[0008] As used in this specification and the appended claims, the singular forms "a", "an", and "the" include plural referents unless the content clearly dictates otherwise. As used in this specification and the appended claims, the term "or" is generally employed in its sense including "and/or" unless the content clearly dictates otherwise.

[0009] The term "about" generally refers to a range of numbers that is considered equivalent to the recited value (e.g., having the same function or result). In many instances, the term "about" may include numbers that are rounded to the nearest significant figure.

[0010] Numerical ranges expressed using endpoints include all numbers subsumed within that range (e.g., 1 to 5 includes 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 and 5).

[0011] In a first aspect, the invention provides a process for preparing a composition comprising a compound of Formula (I):

(I)



wherein each R is independently chosen from a C_1-C_5 alkyl group, and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, which comprises combining:

[0012] a) a compound of Formula R^1SnX_3, wherein X is chosen from Cl, I, and Br,

[0013] b) a compound of Formula $Li(R)_2N$, and

[0014] c) a compound of Formula R_2NH, wherein the compound of Formula R_2NH is present in a molar excess over the compound of Formula R^1SnX_3. For example, the composition comprising the compound of Formula (I) can be prepared by a process comprising: contacting a compound of Formula R^1SnX_3 with a compound of Formula $Li(R)_2N$ and a compound of Formula R_2NH. One or more of the steps of this process can preferably be performed under conditions that minimize exposure of the materials and/or products to light.

[0015] The C_1-C_5 alkyl group includes straight or branched chain alkyl groups. Examples include methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, t-butyl, sec-butyl, n-pentyl,

isopentyl, and sec-pentyl. Each of R and R^1 herein are independently chosen from such groups, and thus can define compounds of Formula (I) wherein one or more groups are different from the others. Preferably, R and R^1 are independently chosen from a C_1-C_3 alkyl group.

[0016] As set forth above, the compound of Formula R_2NH (i.e., the dialkylamine) is present in a molar excess relative to compound of Formula R^1SnX_3; in one embodiment, this molar excess is at least about 0.15 molar equivalents relative to the amount of the compound of Formula R^1SnX_3. In another embodiment, the compound of Formula R_2NH is dimethylamine and R^1 is isopropyl. In another embodiment, R^1 is isopropyl and X is chloro. In another embodiment the compound of Formula $Li(R)_2N$ is lithium dimethylamide, the compound of Formula R_2NH is dimethylamine, and the compound of Formula R^1SnX_3 is isopropyl-tin trichloride.

[0017] In this aspect, examples of compounds of Formula (I) include: tris(dimethyl-amido)isopropyl tin; tris(diethylamido)isopropyl tin; tris(dipropylamido)isopropyl tin; tris(methylethylamido)isopropyl tin; tris(diisopropylamido)isopropyl tin; tris(di-t-butyl-amido)isopropyl tin; tris(di-n-butylamido)isopropyl tin; tris(di-sec-butylamido)isopropyl tin; tris(di-neopentylamido)isopropyl tin; tris(dimethylamido)methyl tin; tris(diethylamido)methyl tin; tris(di-n-propylamido)methyl tin; tris(methylethylamido)methyl tin; tris(diisopropylamido)methyl tin; tris(di-t-butylamido)methyl tin; tris(di-n-butylamido)methyl tin; tris(di-sec-butylamido)methyl tin; tris(di-neopentylamido)methyl tin; tris(dimethylamido)ethyl tin; tris(diethylamido)ethyl tin; tris(di-n-propylamido)ethyl tin; tris(methylethylamido)ethyl tin; tris(diisopropylamido)ethyl tin; tris(di-t-butylamido)ethyl tin; tris(di-n-butylamido)ethyl tin; tris(di-sec-butylamido)ethyl tin; tris(di-neopentylamido)ethyl tin; tris(dimethylamido)n-propyl tin; tris(diethylamido)n-propyl tin; tris(di-n-propylamido)n-propyl tin; tris(methylethylamido)n-propyl tin; tris(diisopropylamido)n-propyl tin; tris(di-t-butylamido)n-propyl tin; tris(di-n-butylamido)n-propyl tin; tris(di-sec-butylamido)n-propyl tin; tris(di-neopentylamido)n-propyl tin; tris(dimethylamido)n-butyl tin; tris(diethylamido)n-butyl tin; tris(dipropylamido)n-butyl tin; tris(methylethylamido)n-butyl tin; tris(diisopropylamido)n-butyl tin; tris(di-t-butylamido)n-butyl tin; tris(di-n-butylamido)n-butyl tin; tris(di-sec-butylamido)n-butyl tin; tris(di-neopentylamido) n-butyl tin; and the like.

[0018] The compounds of Formula R^1SnX_3 can be prepared by a redistribution reaction between, for example, $iPrSnPh_3$ (iPr=isopropyl and Ph=phenyl) and $SnCl_4$. In certain embodiments, the stoichiometry can be varied between 1:1 and 3:1 (R^1SnPh_3:SnX_4). In one embodiment, the compound of Formula R^1SnX_3 is distilled prior to use one or more times. In the practice of the invention, wherein the compound of Formula R^1SnX_3 is isopropyl tin trichloride, distillation prior to use can provide a reactant which is at least about 99.9% pure.

[0019] In one embodiment, the compounds of Formula R^1SnX_3 include isopropyl tin trichloride, isopropyl tin tribromide, and isopropyl tin triiodide. In one embodiment, the compound of Formula R^1SnX_3 is isopropyl tin trichloride. Reference to isopropyl tin trichloride below will thus apply to isopropyl tin tribromide and isopropyl tin triiodide as well, along with other compounds of Formula R^1SnX_3 as defined herein. The compounds of Formula R^1SnX_3 may be added in the form of a solution or slurry, depending on the solvent utilized. For example, in hydrocarbon solvents, such as hexanes, this may form a slurry; in ethers such as tetrahydrofuran, these compounds may form a solution.

[0020] In the above process, the compound of Formula R_2NH is present in a molar excess relative to the compound of Formula R^1SnX_3. In certain embodiments, this molar excess will be at least about 0.15, or at least about 4. In one embodiment, this molar excess can be about 2 to about 10, such as from about 2 to about 8 or about 2 to about 4, relative to the compound of Formula R^1SnX_3.

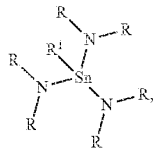
[0021] In the above process, non-polar aprotic solvents such as hexane may be utilized. The process can be conducted at reduced temperatures of about −78° C. to about 10° C. The reaction time may be anywhere from 1 to 60 hours at ambient temperature (i.e., from about 17° C. to about 27° C.). The reaction mixture can be filtered and subsequently vacuum distilled to remove the solvent. A non-reactive filter aid such as diatomaceous earth (i.e., celite) can be used, although higher purity products may result without this filter aid due, for example, to the presence metallic species in the filter aid. The crude product can be purified via a short path distillation after filtration of any residual solids.

[0022] In one embodiment, the isopropyl tin trichloride is distilled prior to use to remove impurities. For example, the isopropyl tin trichloride may be distilled to provide a reactant which is at least about 99.9% pure.

[0023] The lithium dimethylamide may be commercially provided or can be freshly prepared from dimethylamine and an alkyl lithium reagent.

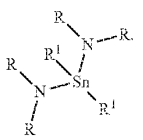
[0024] As noted above, the process of the invention makes it possible to synthesize compounds of Formula (I) in very high purity, including with very little di-alkyl impurity present. Accordingly, in another aspect, the invention provides a composition comprising a compound of Formula (I):

(I)



wherein each R is independently chosen from a C_1-C_5 alkyl group, and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, wherein said composition comprises less than about 0.5% by mole, of a compound of Formula (II):

(II)



[0025] As a specific embodiment, R^1 is chosen from a C_1-C_3 alkyl group such as a methyl, ethyl, n-propyl, and isopropyl (iPr) group.

[0026] In one embodiment, the composition comprising a compound of Formula (I) comprises less than about 0.1% of

a compound of Formula (II). In one embodiment, the compound of Formula (II) is bis(dimethylamido)diisopropyl tin, and the compound of Formula (I) is tris(dimethylamido) isopropyl tin.

[0027] In another embodiment, the composition comprising a compound of Formula (I) comprises less than about 0.05% of a compound of Formula (II). In one embodiment, the compound of Formula (II) is bis(dimethylamido)diisopropyl tin, and the compound of Formula (I) is tris(dimethylamido)isopropyl tin.

[0028] In another embodiment, the composition comprising a compound of Formula (I) comprises less than about 0.04% of a compound of Formula (II). In one embodiment, the compound of Formula (II) is bis(dimethylamido)diisopropyl tin, and the compound of Formula (I) is tris(dimethylamido)isopropyl tin.

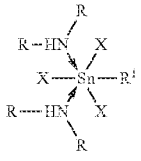
[0029] In another embodiment, the composition comprising a compound of Formula (I) comprises less than about 0.03% of a compound of Formula (II). In one embodiment, the compound of Formula (II) is bis(dimethylamido)diisopropyl tin, and the compound of Formula (I) is tris(dimethylamido)isopropyl tin.

[0030] In another embodiment, the composition comprising a compound of Formula (I) comprises less than about 0.02% of a compound of Formula (II). In one embodiment, the compound of Formula (II) is bis(dimethylamido)diisopropyl tin and the compound of Formula (I) is tris(dimethylamido)isopropyl tin.

[0031] As will be seen below in Example L, it is possible to reach a level of purity, when the compound of Formula (I) is tris(dimethylamido)isopropyl tin (i.e., wherein each R is methyl and R^1 is isopropyl), such that the presence of the undesired bis(dimethylamido)diisopropyl tin impurity(i.e., Formula (II), wherein each R is methyl, and each R^1 is isopropyl) is undetectable by routine ^{119}Sn NMR analysis, such as utilizing a JEOL ECZ 400 with a residence time in the NMR of about 1h to about 10 h for quantitative data acquisition.

[0032] In the above process, it is believed that a molar excess of a compound of Formula R_2NH compared to the compound of Formula R^1SnX_3 affords an in situ intermediate Lewis base adduct having Formula (A):

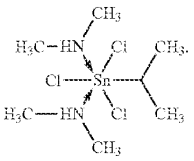
(A)



wherein each R is independently chosen from a C_1-C_5 alkyl group, R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, and X is chosen from Cl, I, or Br. For example, each R and R^1 may be chosen from a C_1-C_5 alkyl group, such as a methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, t-butyl, sec-butyl group. Thus, an embodiment of the invention is a process for preparing a compound of Formula (I) from a compound of Formula (A), which is formed by reaction of a compound of Formula R_2NH and a compound of Formula R^1SnX_3 and then reacts with a compound of Formula $Li(R)_2N$. For this embodiment, the compound of Formula R_2NH is in excess of the compound of Formula R^1SnX_3.

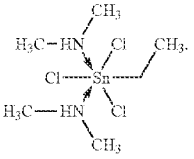
[0033] In a specific example of the above process, it is believed that a molar excess of dimethylamine compared to isopropyl tin trichloride, which in one embodiment is about 0.15 to about 10, affords an in situ intermediate Lewis base adduct having Formula (A-a):

(A-a)



[0034] In a similar way, a molar excess of dimethyl amine compared to ethyl tin trichloride affords an in situ Lewis base adduct having Formula (A-d):

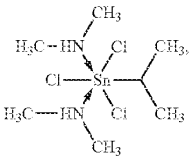
(A-d)



[0035] For example, when a molar excess of dimethylamine is utilized in the reaction, the formation of the undesired dialkyl by-product, bis(dimethylamido)diisopropyl tin, has been observed to be greatly diminished. In this regard, reproduction of Example 1 of WO2017/066319 as shown in Comparative Example 1 below, resulted in a product mixture of the desired tris(dimethylamido)isopropyl tin along with approximately 1.6 mole percent (as determined by ^{119}Sn NMR integration) of the undesired bis(dimethylamido)diisopropyl tin. While not wishing to be bound by any particular mechanism, it is believed that the excess dimethylamine forms the corresponding Lewis base adduct in situ, which upon reaction with the lithium dimethylamide, advantageously improves the selectivity of the reaction and thus leads to the greatly improved purity of the desired compound of Formula (I), such as tris(dimethylamido)isopropyl tin. Additionally, when care is taken to utilize recently-prepared or purified reactants, this effect is enhanced.

[0036] As further support, Lewis base adduct (A-a) was prepared, isolated and crystallized:

(A-a)



[0037] Reaction of adduct (A-a) with lithium dimethylamide afforded tris(dimethylamido)isopropyl tin in high yield and outstanding selectivity for the mono-isopropyl species, at levels of contamination (with diisopropyl spe-

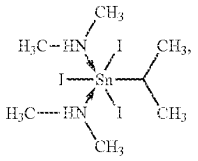
cies) of as low as about 0.03%, 0.02%, 0.01%, or 0.001% and can be undetectable by routine ^{119}Sn NMR analysis, such as utilizing a JEOL ECZ 400 with a residence time in the NMR of about 1 h to about 10 h for quantitative data acquisition. Thus, in a further aspect, the invention provides the compound of Formula (A), which is useful as an intermediate in the synthesis of Formula (I).

[0038] In one embodiment, the compound of Formula (A) is added as a slurry in hydrocarbon solvent to a slurry of lithium dimethylamide in hydrocarbon solvent.

[0039] In one embodiment, the lithium dimethylamide is freshly prepared from dimethylamine and an alkyl lithium.

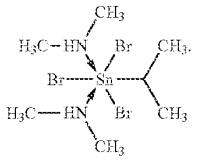
[0040] In similar fashion, the corresponding iodo substituted tin compounds of Formula (A-b) and bromo substituted tin compounds of Formula (A-c) can be prepared and isolated:

(A-b)



and

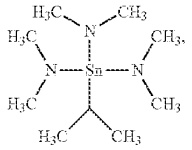
(A-c)



[0041] Thus, the compounds of Formula (A-a), (A-b), and (A-c) would also be useful as intermediates in the synthesis of high-purity tris(dimethylamido)isopropyl tin and form another aspect of the invention.

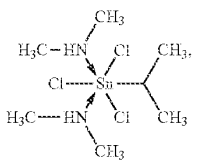
[0042] Accordingly, in a further aspect, the invention provides a process for preparing a composition comprising a compound of Formula (I-a):

(I-a)



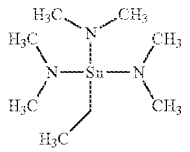
which comprises contacting a compound of Formula (A-a):

(A-a)



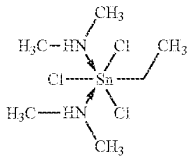
with lithium dimethylamide. Furthermore, the invention also provides a process for preparing a composition comprising a compound of Formula (I-d):

(I-d)



which comprises contacting a compound of Formula (A-d):

(A-d)



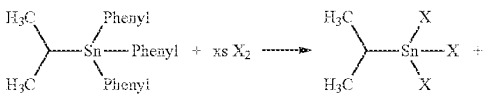
with lithium dimethylamide.

[0043] In the processes of the invention, the lithium dimethylamide will either be a solution or a slurry, depending on the solvent or medium utilized; for example, with tetrahydrofuran, the lithium dimethylamide will generally be a solution and in hydrocarbons, it would generally be in the form of a slurry. In one embodiment, the compound of Formula (A-a) is in a slurry with a hydrocarbon solvent, such as hexane. In another embodiment, the compound of Formula (A-a) is dissolved in an ether solvent, such as tetrahydrofuran.

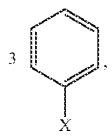
[0044] In general, the lithium dimethylamide is present in a molar excess, i.e., of at least about 3 molar equivalents of lithium dimethylamide relative to 1 molar equivalent of the compound of Formula (A-a) in order to fully react with the three chlorine atoms on the compound of Formula (A-a). In one embodiment, about 3 to 3.2 equivalents of lithium dimethylamide is utilized, relative to the compound of Formula (A). When preparing the lithium dimethylamide, it may be advantageous to have a molar excess of dimethyl amine present, for example at least about 1.05 molar equivalents of dimethylamine (relative to the alkyl lithium starting material, for example n-butyl lithium).

[0045] In one embodiment, the composition comprises less than about 0.5% mole percent of impurities, wherein said impurities are comprised of bis(dimethylamido)diisopropyl tin.

[0046] The precursors for the preparation of the compounds of Formula (A-b) and (A-c) can be prepared from the corresponding isopropyl trihalo tin compounds according to the following scheme:

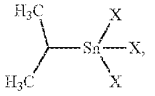


-continued



wherein Xis bromo or iodo. Instead of a molar excess of iodine or bromine (e.g., approximately 3.5), mono iodo chloride or mono iodo bromide can be utilized, as described, for example in (i) Mesubi, M. A.; Afolabi, M. O.; Falase, K. O. Halogen Cleavage of Cyanomethyltriphenylstannane. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1976, 12, 469-474, https://doi.org/10.1016/0020-1650(76)80148-1; (ii) Bullard, R. H.; Robinson, W. B. Methylphenylstannanes. *J. Am. Chem. Soc.* 1927, 49, 1368-1373, https://doi.org/10.1021/ja01404a030; (iii) Shekouhian, M. Hassan. Organotin Compound—a Mechanistic Approach for Their Synthesis. J. Recent Adv. Appl. Sci. 1988, 3, 483-486; (iv) Bhattacharya, S. N.; Husain, Ishrat. Reactions of Tin-Naphthyl Bond with Halogens and Pseudohalogens. *Indian J. Chem. Sect. Inorg. Phys. Theor. Anal.* 1981, 20A, 1119-1121; and (v) Bhattacharya, S. N.; Raj, P.; Singh, Meenu. Studies on Synthetic and Structural Aspects of Some New Unsymmetric and Asymmetric Organotin(IV) Halides, Pseudohalides and Carboxylates and Their Complex Anions. *Indian J. Chem. Sect. Inorg. Phys. Theor. Anal.* 1979, 18A, 231-235.)

[0047] Thus, as with the corresponding isopropyl tin trichloride, the compounds of Formula



wherein X is bromo or iodo, can be contacted with 2.0, 4.0, or up to 6.0 molar equivalents of dimethylamine, to ensure the formation of the Lewis base adduct (such as the compounds of Formulae (A-b) and (A-c)), followed by removal of solvent in vacuo to afford the compounds in crystalline form. Accordingly, in a further embodiment, the invention provides the compounds of Formulae (A-a), (A-b), and (A-c) in crystalline form. In one embodiment, the crystalline form of the compound of Formula (A-a) is as set forth in FIG. **1**.

[0048] In a further aspect, the invention provides a process for preparing compounds of Formula R^1SnX_3, wherein X is chloro or bromo and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, by reacting a compound of the Formula R^1SnR^43 with a mono iodo chloride or bromide respectively, wherein R^4 is chosen from aryl, C_2-C_8 alkenyl, and C_2-C_8 alkynyl, and thus providing the corresponding isopropyl tin trihalide and iodobenzene. In this regard, aryl includes aromatic carbocyclic rings such as phenyl and napthyl, etc., optionally substituted by C_1-C_6 alkyl, halo, nitro, cyano, C_1-C_6 alkoxy, C_1-C_6 alkylamino, and C_1-C_6 dialkylamino. The C_2-C_8 alkenyl and C_2-C_8 alkynyl groups are understood to denote two to eight carbon hydrocarbons with at least one double bond or triple bond, respectively, and the point of attachment may be to the carbon with the double or triple bond, or one of the other carbons in the chain.

[0049] In another aspect, the invention provides a process for preparing a compound of Formula R^1SnX_3, wherein X is chloro, bromo, or iodo and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, which comprises contacting a compound of Formula $R^1SnR^2{}_3$ with a compound of the Formula SnX_4, wherein R^2 is chosen from aryl or C_2-C_8 alkenyl.

EXAMPLES

Example 1

Synthesis and Isolation of the Bis-dimethylamine Lewis Base Adduct of Isopropyl Tin Trichloride

[0050] A 100 mL round bottom flask with a gas/vac inlet sidearm adapter was equipped with a 7 mm tubing adapter. The flask was charged with isopropyl tin trichloride (11.0 g, 41.02 mmol) followed by 60 mL anhydrous hexanes, sealed, and transferred out of the glovebox. The flask was cooled in an ice bath, and dimethylamine (9.00 g, 199.6 mmol) was slowly bubbled into the solution over 48 minutes via ¼" PFA tubing. When the addition was complete, a white solid precipitate was observed. The mixture was allowed to warm to ambient temperature and stirred for 2 h; it was then filtered and dried in-vacuo to give 12.88 g (86.9%) of the desired product as a white solid. Slow evaporation of hexanes from the filtrates gave colorless crystals of $iPrSnCl_3(HN(CH_3)_2)_2$.

[0051] ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298K): δ 3.41 (s, 2H), 2.79 (s, 12H), 2.29 (sept, 1H), 1.45 (d, 6H) ppm. ^{13}C $\{^1H\}$ NMR (100 MHz, $CDCl_3$ 289K): δ 45.36, 39.60, 22.38 ppm. ^{119}Sn $\{^1H\}$ NMR (149 MHz $CDCl_3$, 298K): δ-405.8 ppm.

Example 2

Synthesis and Isolation of the Bis-dimethylamine Lewis Base Adduct of Isopropyl Tin Triiodiide

[0052] A 100 mL round bottom flask with a gas/vac inlet sidearm adapter equipped with a 7 mm tubing adapter can be charged with isopropyl tin triiodide (10.0 g, 18.43 mmol) followed by 60 mL anhydrous hexanes, sealed, and transferred out of a glovebox. The flask can be cooled in an ice bath, and dimethylamine (2.50 g, 55.3 mmol) can be slowly bubbled into the solution via ¼" PFA tubing. When the addition is complete, a white solid precipitate would be observed. The mixture can then be allowed to warm to ambient temperature and stirred for 2 h, filtered and dried in-vacuo to give the expected desired product.

Example 3

Synthesis and Isolation of the Bis-Dimethylamine Lewis Base Adduct of Isopropyl Tin Tribromide)

[0053] A 100 mL round bottom flask with a gas/vac inlet sidearm adapter equipped with a 7 mm tubing adapter can be charged with isopropyl tin tribromide (10.0 g, 24.90 mmol) followed by 60 mL anhydrous hexanes, sealed, and transferred out of the glovebox. The flask can be cooled in an ice bath, and dimethylamine (3.37 g, 74.7 mmol) can be slowly bubbled into the solution via ¼" PFA tubing. When the addition is complete, a white solid precipitate would be observed. The mixture can then be allowed to warm to ambient temperature and stirred for 2 h, filtered and dried in-vacuo to give the expected desired product.

Example 4

[0054] In an inert atmosphere glovebox a 100 mL round bottom flask with a thermowell was equipped with PTFE boiling chips, 50.0 g (127.1 mmol) isopropyltriphenyltin and 99.3 g (381.2 mmol) tin(IV)chloride. A large exotherm was noted, and when the mixture had cooled to ambient temperature, the flask was attached to a distillation assembly that consisted of a 12" silvered, vacuum jacketed column packed with 0.16 in^2 stainless steel Pro-Pak®, a variable reflux distillation head with a pressure equalizing arm, and a 100 mL round bottom receiving flask with a gas/vacuum inlet sidearm. The reaction mixture was heated to 120° C. for 3 hours and then distilled at 100 mtorr with the head temperature ranging from 29 to 45° C. with an average head temperature of 36° C. A first fraction consisting of 8.24 g (99.9% pure by ^{119}Sn NMR) and a second fraction consisting of 24.6 g (99.6% pure by ^{119}Sn NMR) were collected for a combined yield of 32.8 g (96%, 99.7% pure).

[0055] NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298K): δ 1.61 (sept,1H) 1.38 (d, 6H) ppm. ^{13}C {^{1}H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$ 289K): δ 40.91, 19.68 ppm. ^{119}Sn {^{1}H} NMR (149 MHz Neat, 298K): δ-12.3 ppm.

Examples A through I

Synthesis of Tris(dimethylamido)isopropyl Tin

[0056] The title compound was synthesized according to the following procedures with Table 1A and 1B below outlining multiple experiments where certain parameters were varied.

Procedure for Examples A and B

[0057] A 100 mL round bottom flask with a gas/vacuum inlet sidearm was charged with lithium dimethylamide (4.26 g, 83.5 mmol) and 36 mL hexane. A 5 mL syringe with a stopcock valve was charged with isopropyltin trichloride (7.00 g, 26.1 mmol) and any additives listed in Table 1A below. The slurry of lithium dimethylamide was cooled to −65° C., and the isopropyltin trichloride was added in a dropwise fashion over 10 minutes. Only a very small exotherm was observed, and the mixture was allowed to warm to ambient temperature. The reaction mixture was allowed to stir for 36 hours at ambient temperature and was then filtered through a celite bed and stripped of all volatiles in-vacuo. The crude product was purified via a short path distillation under reduced pressure to give $iPrSn(NMe_2)_3$ in 55% yield with 0.8% $iPr_2Sn(NMe_2)_2$ impurity as determined by ^{119}Sn NMR.

[0058] ^{1}H NMR (400 MHz, d_6-benzene, 298K): δ 2.83 (s,18H), 1.63 (sept, 1H), 1.27 (d, 6H) ppm. ^{13}C {^{1}H} NMR (100 MHz, d_6-benzene, 289K): δ 43.6, 21.2, 14.9 ppm. ^{119}Sn {^{1}H} NMR (149 MHz Neat, 298K): δ-64.3 ppm.

Procedure for Examples C, D, F, and H

[0059] A 250 mL 3-neck round bottom flask equipped with a PTFE coated stir egg was charged with butyllithium (23.7 mL, 59.4 mmol), diluted with 25 mL anhydrous hexanes, and fitted with a 7 mm tubing adapter, a 7 mm valved sidearm tubing adapter, and gas/vac inlet adapter. The flask was cooled down to 2° C. in an ice bath, a condenser was fitted between the flask and gas/vac inlet adapter, and dimethylamine (6.20 g, 138 mmol, 6.94 eq) was slowly bubbled in via ¼" PFA tubing. The reaction mixture was cooled down to approximately −10° C., and a solution of isopropyltintrichloride (5.31 g, 19.8 mmol) diluted to 29 mL with hexanes was added slowly via syringe pump over 47 minutes (0.61 mL/min). The reaction mixture was then allowed to warm to ambient temperature over 20 minutes and stirred for 1 hour at ambient temperature. The reaction mixture was transferred into the glovebox and filtered over a bed of celite through a medium porosity fitted funnel. The residue was washed with 10 mL anhydrous hexanes and the solvent was stripped from the filtrates under full vacuum. The crude yield was 5.427 g (93%) with no detectable amount of $iPr_2Sn(NMe_2)_2$by ^{119}Sn NMR of a neat sample. The crude product was distilled under reduced pressure (50 mtorr at pump) to give 3.929 g (67%) of colorless product with 0.02% $iPr_2Sn(NMe_2)_2$ by ^{119}Sn NMR.

Procedure for Example E

[0060] A 100 mL round bottom flask equipped with a PTFE coated stir egg was charged with butyllithium (23.0 mL, 57.4 mmol), diluted with 25 mL anhydrous hexanes and fitted with a valved sidearm tubing adapter. The flask was cooled down to 2° C. in an ice bath, and dimethylamine (5.10 g, 113 mmol, 5.72 eq) was slowly bubbled in via ¼" PTFE tubing at a rate slow enough to keep the reaction temperature under 20° C. The reaction mixture was then allowed to stir overnight at ambient temperature and during this time all the volatiles present in the reaction mixture evaporated out via a nitrogen bubbler connected to the flask. The reaction mixture was diluted with 50 mL of hexanes, cooled in a brine bath to about −10° C. and a solution of isopropyltintrichloride (5.30 g, 19.7 mmol) diluted to 26 mL with hexanes was added slowly via syringe pump over 43 minutes (0.605 mL/min). The reaction mixture was then allowed to warm slowly to ambient temperature, stirred for 30 minutes, and then transferred into the glovebox and stirred for 60 h. The reaction mixture was filtered over a bed of celite and washed with 15 mL of hexanes. The filtrates were stripped of volatiles under reduced pressure to give 4.73 g crude (82%) off-white oil which contained 1.05% $iPr_2Sn(NMe_2)_2$ as determined by ^{119}Sn NMR of a neat sample. The material was then distilled under reduced pressure in a short path distillation apparatus to give 4.019 g (69%) of colorless oil as the product with 1.45% $iPr_2Sn(NMe_2)_2$ by ^{119}Sn NMR of a neat sample.

Procedure for Example G

[0061] A 250 mL 3-neck round bottom flask equipped with a PTFE coated stir egg was charged with lithium dimethylamide (3.38 g, 63.3 mmol), diluted with 50 mL anhydrous hexanes and fitted with two stoppers and a valved sidearm 7 mm tubing adapter. The flask was transferred out to the hood where, under nitrogen purge, the stoppers were swapped out for a PTFE thermocouple adapter with PTFE coated thermocouple and a condenser with a gas/vac inlet valve on top. The flask was cooled down to about −10° C. in an icy brine bath and dimethylamine (2.9 g, 64 mmol, 3.24 eq) was slowly bubbled in via ¼" PTFE tubing over a 16-minute span (0.18 g/min). The reaction mixture (still at approximately −10° C.) was treated with a solution of isopropyl tin trichloride (5.32 g, 19.8 mmol) diluted to 23 mL with anhydrous hexanes over a 46 minute span. This was then allowed to slowly warm to ambient temperature overnight. The reaction mixture was filtered over a celite bed and

washed with 15 mL hexanes. The filtrates were stripped of volatiles under reduced pressure to give 4.86 g crude (84%) off-white oil which contained 0.5% $iPr_2Sn(NMe_2)_2$ as determined by ^{119}Sn NMR of a neat sample. The material was then distilled under reduced pressure in a short path distillation apparatus to give 3.277 g (56%) of colorless oil as the product with 0.75% $iPr_2Sn(NMe_2)_2$by ^{119}Sn NMR of a neat sample.

Procedure for Example I

[0062] A 250 mL 3-neck round bottom flask equipped with a PTFE coated stir egg was charged with butyllithium (20.0 mL, 50.0 mmol), diluted with 25 mL anhydrous hexanes and fitted with a 7 mm tubing adapter, a 7 mm valved sidearm tubing adapter, and gas/vac inlet adapter. The flask was cooled down to −4° C. in a brine bath, and dimethylamine (5.11 g, 113 mmol, 6.77 eq) was slowly bubbled in via ¼" PTFE tubing over a 26-minute span (approximately 0.20 g/min). The reaction mixture was then stripped of volatiles under reduced pressure while keeping the reaction mixture below 8° C. When the reaction mixture had been concentrated down to a thick paste, the reaction mixture was diluted with 50 mL of anhydrous hexanes and cooled down to about −10° C. in a brine bath to prepare for the addition of the $iPrSnCl_3(HNMe_2)_2$ slurry. A 100 mL round bottom flask with a gas/vac inlet sidearm and a 7 mm tubing adapter was charged with $iPrSnCl_3(HNMe_2)_2$ (6.00 g, 16.7 mmol) in 30 mL hexanes and equipped with a stir egg. The two flasks were connected via ¼" PTFE tubing, and the $iPrSnCl_3(HNMe_2)_2$ slurry was transferred over in two aliquots. The majority of the residual white solid remaining in the 100 mL flask was rinsed over with an additional 25 mL anhydrous hexanes and an aliquot of the reaction mixture was transferred to and from the 100 mL flask to complete the rinse process and ensure complete mixing. The reaction mixture was then allowed to warm up slowly overnight in the brine bath. The reaction mixture which was a slurry of white solid in colorless solution was transferred into the glovebox, filtered over a 1 cm bed of celite, and rinsed with 10 mL anhydrous hexanes. The solvent and other volatiles were removed from the filtrates in-vacuo and then massed, yielding 4.310 g crude product (87%) which contained a sub-detection limit amount of $iPr_2Sn(NMe_2)_2$ as determined by ^{119}Sn NMR of a neat sample. The material was then distilled under reduced pressure in a short path distillation apparatus to give 3.541 g (72% yield) of colorless oil as the product with 0.03% $iPr_2Sn(NMe_2)_2$ by ^{119}Sn NMR of a neat sample.

Example K

25.0 g Scale Synthesis of Tris(dimethylamido)isopropyl Tin (Magnetically Stirred)

[0063] A 500 mL 3-neck round bottom flask equipped with a PTFE coated stir egg was charged with butyllithium (107.5 mL, 293.6 mmol) which was diluted with hexane (24.51 mL, 186.4 mmol). The flask was fitted with a stopper, gas/vac inlet adapter, and a valved Chemglass 7 mm tubing adapter. The flask was cooled in a brine bath, and a nitrogen flushed condenser was placed unto the flask in the place of the gas/vac inlet adapter. Dimethylamine (30.03 g, 0.661 moles, 7.14 eq) was then slowly bubbled into the reaction mixture. The resulting slurry was cooled down to approximately −9° C., and a solution of trichloro(propan-2-yl)stannane (25.00 g, 93.23 mmol) in hexane (122.6 mL, 932.3 mmol) (total volume 135 mL) was added via 250 mL addition funnel over 51 minutes. When the addition was complete, the reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature and stir for 16 hours. The reaction mixture was then filtered over a 2 cm celite bed on a medium porosity filter funnel. The filter cake was washed with hexane (24.51 mL, 186.4 mmol) and the combined filtrates were stripped of solvent under reduced pressure (50 mtorr at pump). The yellow oil was transferred to a pre-tared vial and yielded a mass of 19.435 g (70.9%) crude product. The crude product was distilled in a short path distillation apparatus under full vacuum to give 16.945 g of slightly yellow oil (61.8% yield). The distilled product was analyzed by ^{119}Sn, ^{1}H, and ^{13}C NMR which indicated that 0.07% $iPr_2Sn(NMe_2)_2$ by ^{119}Sn NMR of a neat sample.

Example L

125.0g Scale Synthesis of Tris(dimethylamido)isopropyl Tin (Mechanically Stirred)

[0064] A 3-liter round bottom flask with a mechanical stirrer assembly was charged with butyllithium (540.0 mL, 1474 mmol) and hexane (525 mL) and then cooled in a brine bath. Dimethylamine (120.3 g, 2.67 moles, 5.72 eq) was bubbled through the cold butyllithium solution over 273 minutes to form a thick white slurry. To this slurry, still cooled in a brine bath, a solution of isopropyltin trichloride (125.00 g, 466.1 mmol) in hexane (610 mL) was added over 52 minutes. The reaction mixture was then filtered over a 2cm bed of celite in a medium porosity filter funnel into a 2 L round bottom flask and the residual salts were washed with hexane (125 mL). The combined filtrates were then stripped of solvent and other volatiles in-vacuo to give 126.8 g (92.6%) crude product. The crude product was then filtered through a medium porosity polyethylene filter funnel to remove the majority of the solids present. The filtered product was transferred into a clean 250 mL flask and distilled at 100 mtorr to give 116.66 g (85.1%) distilled product with no detectable amount of $iPr_2Sn(NMe_2)_2$ by ^{119}Sn NMR of a neat sample.

Example M

[0065] A 3-liter round bottom flask with a mechanical stirrer assembly was charged with 2.74 M butyllithium (400 mL, 1096 mmol) and hexane (400 mL) and then cooled in an isopropanol/ice bath. Dimethylamine (66.3 g, 4.224 moles) was bubbled through the cold butyllithium solution to form a thick white slurry. The lithium dimethylamide reaction mixture was then diluted with 871 mL anhydrous tetrahydrofuran to form a less viscous but still inhomogeneous reaction mixture. To this cooled slurry was added additional dimethylamine (66.0 g, 4.204 moles) to give a homogeneous solution. To this solution, still cooled in an isopropanol/water bath, was added a 750 mL solution of isopropyltin trichloride bis(dimethylamine) (125.00 g, 348 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran over 199 minutes with the internal reaction temperature between −18° C. and −13° C. The reaction mixture was allowed to slowly warm to ambient temperature over 18 hours. The reaction mixture was stripped of solvent and other volatiles in-vacuo, diluted

with 250 mL anhydrous hexanes, filtered through a medium porosity fritted funnel, then washed with an additional 250 mL aliquot of anhydrous hexanes. The combined filtrates were then stripped of hexanes and other volatiles in-vacuo to give 101.1 g (99%) crude product. The crude product was distilled at 70-100 mtorr to give 88.8 g (87%) distilled product with no detectable amount of $iPr_2Sn(NMe_2)_2$ by ^{119}Sn NMR of a neat sample.

TABLE 1 A

Process variables for tris(dimethylamido)isopropyl tin synthesis

Ex	$LiNMe_2$ Source	Equivs of DMA* to Tin starting material	Tin Starting Material***	Xs equivs of dimethyl-amine to tin starting material	Equivs of $LiN(CH_3)_2$ to tin starting material	$LiN(CH_3)_2$ synthesis reaction time (hours)	Tin starting material addition rate (mL/min)	Tin starting material addition min temp (° C.)
A	Comm	0	$iPrSnCl_3$**	0	3.20	NA	0.40	−65
B	Comm	0	$iPrSnCl_3$	0	2.97	NA	0.67	−10
C	Synth.	6.51	$iPrSnCl_3$	3.14	3.37	16	0.56	−65
D	Synth.	4.63	$iPrSnCl_3$	1.46	3.18	17	0.56	−67
E	Synth.	5.72	$iPrSnCl_3$	2.55	3.18	16	0.60	−10
F	Synth.	6.70	$iPrSnCl_3$	3.54	3.16	0.25	0.54	−13
G	Comm	3.24	$iPrSnCl_3$	3.24	3.34	NA	0.50	−12
H	Synth.	6.94	$iPrSnCl_3$	3.77	3.17	0.25	0.62	−10
I	Synth.	6.77*****	$iPrSnCl_3 \cdot (HN(CH_3)_2)_2$	3.51	3.26	0.5	NA	−9.8
J	Comm	0	$iPrSnCl_3$	0	3.19	NA	0.02	−73
K	Synth.	7.14	$iPrSnCl_3$	4.00	3.15	0.35	2.65	−9.4
L	Synth.	5.72	$iPrSnCl_3$	2.56	3.16	0.40	11.92	−8.8

*DMA = dimethylamine

**isopropyl tin trichloride

***In the case of Examples A through G, the tin starting material was prepared via $iPr_4Sn/SnCl_4$ redistribution reaction; in the case of example H, the tin starting material was prepared via $iPrSn(phenyl)_3$ redistribution reaction; and in the case of Example I, the tin starting material was prepared via $iPrSn(phenyl)_3$ redistribution, followed by reaction with excess dimethylamine and isolation of the Lewis base adduct of formula (A).

****In the case of Examples A, B, and G, the LiNMe2 was purchased commercially as a dry solid and used as received. In Example E, the LiNMe2 was synthesized but all volatiles including any excess dimethylamine were evaporated away as it sat over a 16-hour period.

*****In Example I, the volatiles (excess DMA and hexanes) were stripped away in vacuo so that no excess dimethylamine remained.

******In Example B, triethylamine was a synthesis additive in the preparation of the isopropyl(tris)dimethylamine tin; in all other examples, no synthesis additive was used.

TABLE 1 B

Process Variables (continued)

Ex	Tin starting material addition min temp (° C.)	Tin starting material addition max temp (° C.)	$iPrSn(N(CH_3)_2)_3$ synthesis reaction time (hours)	Distilled (% yield)	Distilled $iPrSn(N(CH_3)_2)_3$ purity by ^{119}Sn NMR	Distilled $iPrSn(N(CH_3)_2)_3$ % of $iPr_2Sn(N(CH_3)_2)_2$ impurity by ^{118}Sn NMR
A	−65	23	36	55	97.17	0.77
B	−10	23	96	NA	NA	NA
C	−65	−65	36	41	99.6	0.07
D	−67	−65	24	75	99.6	0.17
E	−10	0	60	69	97.8	1.45
F	−13	−2	16	78	99.7	0.1
G	−12	−8	22	56	98.15	0.75
H	−10	−4.9	1	67	99.4	0.02
I	−9.8	4.7	18	72	99.64	0.03
J	−73	−67.4	16	64	97.35	1.62
K	−9.4	1.3	16	61.8	99.69	0.07
L	−8.8	0.9	19	85.1	99.94	0.00

Example J (Comparative Example Reproduction of Example 1 of WO 2017/066319)

[0066] A 100 mL round bottom flask was charged with lithium dimethylamide (3.03 g, 59.5 mmol, Sigma Aldrich) and 25 mL hexane. The flask was equipped with a PTFE coated stir egg and a thermocouple/adapter, then cooled in a dry ice/isopropanol bath (−73° C. internal temperature). To this slurry was added trichloro(propan-2-yl)stannane (5.00 g, 18.6 mmol) via syringe over 122 minutes via syringe pump. The reaction mixture was then allowed to warm up to ambient temperature and stir for 16 h. The reaction mixture was filtered over a celite bed on a medium porosity glass frit. The filter cake was washed with 25 mL anhydrous hexanes and the filtrates stripped of volatiles under full vacuum. The crude product was distilled under full vacuum to give 3.52 g (64.4%) of a colorless oil. The ^{119}Sn NMR spectrum indicated that roughly 1.6% $iPr_2Sn(NMe_2)_2$ was present.

Preparation 1—Synthesis of Isopropyl-$SnCl_3$ from Isopropyl-Sn(phenyl)$_3$ and $SnCl_4$

[0067] A 2, 3-neck distillation flask with a thermocouple was charged with 753 g (1.915 moles) isopropyltriphenyl tin and fitted to an 8" vigreaux column distillation assembly. A 1 L flask was fitted to the distillation outlet. The flask containing the isopropyltriphenyltin was charged with 1.000 g tin(IV) chloride (3.838 moles, 2 eq., Sigma Aldrich) over a span of approximately two hours with a moderate exotherm observed. The isopropyl tin trichloride was then distilled at 1 torr between 65° C. and 75° C. with the head temperature rising sharply to about 1.00° C. at the conclusion of the distillation. The product (588 g) was found to be a mixture of $PhSnCl_3$ (15 mole %) and $iPrSnCl_3$ (85 mole %) with the distillation pot material consisting of 55 mole % Ph_2SnCl_2 and 45 mole % $PhSnCl_3$ by ^{119}Sn NMR. The yield of $iPrSnCl_3$ calculated from the relative NMR integrations was 493 g (96% yield). The mixture of iPrSnC13 and $PhSnCl_3$ was further distilled using a 1' column packed with stainless steel 0.16 in^2 Pro-Pak® at 50-100 mtorr with a head temperature of 40-43° C. to give 461 g (90%) $iPrSnCl_3$ with 99.9% purity by ^{119}Sn NMR.

[0068] NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298K): d 1.61 (sept, 1H), 1.38 (d, 6H) ppm. ^{13}C {^{1}H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$ 289K): d 40.9, 19.7 ppm. ^{119}Sn {^{1}H} NMR (149 MHz $CDCl_3$, 298K): d -5.9 ppm.

Preparation 2—Synthesis of Isopropyl-$SnCl_3$ from (Phenyl)$_3$Sn-isopropyl and ICl

[0069] A 100 mL round bottom flask was equipped with a PTFE coated stir egg, charged with isopropyltriphenyl tin (10.00 g, 25.43 mmol), 50 mL anhydrous hexanes and iodine monochloride (12.42 g, 76.54 mmol) was added in a dropwise fashion with stirring. The temperature rose from 22° C. to 71° C. over the course of the 10 minute addition. The reaction mixture was then allowed to stir 18 h at ambient temperature. The 119Sn NMR of a reaction aliquot indicated that a small amount of $iPrSnPhCl_2$ was present. The reaction mixture was treated with iodine monochloride (2.063 g, 12.71 mmol) (an additional 0.5 eq) and then allowed to stir at ambient temperature for 30 minutes. The solvent was then removed under a 10 torr vacuum to give crude product (22.439 g, a mixture of the desired product and iodobenzene). The product was then distilled using a 6" 14/20 distillation column packed with stainless steel 0.16 in^2 Pro-Pak® to give three fractions: Fraction 1-8.86g, 8.4 mole % $iPrSnCl_3$, Fraction 2- 7.08 g, 36.9 mole % $iPrSnCl_3$, Fraction 3-4.86 g, 93.8 mole % $iPrSnCl_3$. Overall, the recovery of the $iPrSnCl_3$ was quantitative.

Preparation 3—Synthesis of IsopropylSnI_3 from Ph_3Sn-Isopropyl and I_2

[0070] A 40 m vial was charged with isopropyl triphenyltin (5.00 g, 12.7 mmol) and 20 mL of toluene. Iodine (10.2 g, 40.0 mmol) was slowly added in several portions with an exotherm observed after each addition. The resulting deep red mixture was then heated 16 h at 90° C. The resulting solution was then distilled in-vacuo in a short path apparatus, first to remove the iodobenzene by-product, and then to distill the product (100-105° C. head temp, 200-500 mtorr) as a yellow oil in 94% yield.

[0071] ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, 298K): d 1.78 (sept, 1H), 0.61 (d, 6H) ppm. ^{13}C {^{1}H} NMR (100 MHz, benzene-d_6, 289K): d 37.6, 19.8 ppm. 119 Sn {^{1}H} NMR (149 MHz benzene-d_6, 298K): d-434 ppm.

$EtSnCl_3$—Synthesis and Purification

[0072] Ph_3SnEt (637.8 g, 1.68 mol) was loaded into a 4-neck 2 L roundbottom flask equipped with a magnetic stir bar, thermocouple, and nitrogen inlet adapter. In a nitrogen-filled glovebox, $SnCl_4$ (916 g, 3.52 mol) was placed in a 500 mL addition funnel, which was then removed from the glovebox and attached to the 2 L roundbottom flask. The apparatus was placed under N_2, and the $SnCl_4$ was added slowly over 8 hours directly to the solid Ph_3SnEt. The reaction mixture was heated to 115° C. for 1 hour and then distilled using a jacketed 8" vigreaux distillation column at 1 torr between 67° C. and 69° C. A 2-3 mL forecut was collected and the distillation was stopped when the head temperature reached 78° C. A second distillation was carried out using an 8" column packed with glass raschig rings at 1 torr with a head temperature of about 64° C. to give $EtSnCl_3$ as a colorless liquid (327.16 g, 108 mol, 76.7% yield) in >99.0% purity. ^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 298K): 1.43 (t, 3H); 2.27 (q, 2H) ppm; ^{119}Sn NMR (149 MHz, 298K): 2.03 ppm.

$EtSnCl_3(HNMe_2)_2$—Synthesis and Characterization

[0073] A 5 L 3-neck jacketed flask equipped with an overhead stirrer, gas inlet adapter, and thermocouple was brought into a nitrogen-filled glovebox. $EtSnCl_3$ (391 g, 1.53 mol) was placed in the flask and diluted with 3 L of hexanes. $HNMe_2$ was bubbled into the reaction flask at a rate of about 1.0 g/min. Over the course of 4 hours $HNMe_2$ (149.3 g, 3.30 mol) was added with an exotherm of about 20° C., resulting in the formation of a white precipitate. The reaction mixture was stirred at room temperature for about 18 h, filtered through a medium porosity frit, washed with 500 mL hexanes, and dried in-vacuo to give 477 g of a slightly tacky white solid (90.7%) in >99.0% purity. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298K): 1.28 (t, 3H); 1.75 (q, 2H); 2.77 (s, 12H); 3.44 (s, 2H) ppm; ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 298K): 12.75, 29.61, 38.88 ppm; ^{119}Sn-NMR (149 MHz $CDCl_3$, 298K): −394.5 ppm.

$EtSn(NMe_2)_3$—Synthesis and Purification

[0074] A 12L 4-neck flask with a mechanical stirrer assembly was charge with nBuLi (2.5M, 1.73L, 4.34 mol) which was diluted with 3L of hexanes. The nBuLi solution was then cooled to an internal temperature of 0° C. using an IPA/liquid N_2 bath. Dimethylamine gas was bubbled into the reaction at a rate of about 1 g/min over the course of 5 hours with an internal reaction temperature less than 3° C. forming

a viscous white mixture. The $LiNMe_2$ reaction mixture was warmed to room temperature and allowed to stir for about 72 hours. The $LiNMe_2$ mixture was cooled to about −2° C. using the IPA/N_2 bath and was then treated with a solution of $EtSnCl_3(HNMe_2)_2$ (477 g, 1.38 mol) in 3 L dimethoxyethane over the course of 2.5 hours in the dark (all subsequent steps performed in the dark as well) with an internal reaction temperature from about 1-2° C. resulting in a slightly yellow solution which was stirred for about 18 h at ambient temperature. The yellowish reaction mixture was stripped of solvent and other volatiles in-vacuo to give a tacky off-white/yellow solid which was slurried in 3 L hexanes and filtered through a medium porosity frit. The filtrates were then stripped of hexanes and other volatiles in-vacuo to give an orange oil as the crude product. The crude product was distilled using a 10" Vigreux column over a pressure range of 200 to 500 mtorr and a head temperature from 28 to 35° C. A 10 mL forecut was discarded and a main fraction of $EtSn(NMe_2)_3$ was collected as a colorless liquid (278 g, 0.99 mol, 72% yield) in 99.84% purity. ^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 298K): 0.99 (q, 2H); 1.15 (t, 3H); 2.73 (s, 18H) ppm; ^{13}C-NMR (100 MHz, C_6D_6, 298K): 4.32, 10.14, 43.27 ppm; ^{119}Sn-NMR (149 MHz, C_6D_6, 298K): −38.48 ppm.

Crystal Structure Data

[0075] As noted above, FIG. **1** is a three-dimensional solid state crystal structure depiction of $iPrSnCl_3(HN(CH_3)_2)_2$. The compound was subjected to x-ray crystallographic analysis and yielded the following data:

TABLE 2

Crystal data and structure refinement for $iPrSnCl_3(HN(CH_3)_2)_2$.

Report date	2020 Dec. 11	
Empirical formula	C7 H21 Cl3 N2 Sn	
Molecular formula	C7 H21 Cl3 N2 Sn	
Formula weight	358.30	
Temperature	100.0 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 1 2/c 1	
Unit cell dimensions	a = 20.4199(5) Å	α = 90°.
	b = 9.1826(2) Å	β = 109.1330(10)°.
	c = 15.8327(4) Å	γ = 90°.
Volume	2804.76(12) Å3	
Z	8	
Density (calculated)	1.697 Mg/m3	
Absorption coefficient	2.361 mm-1	
F(000)	1424	
Crystal size	0.18 × 0.18 × 0.14 mm3	
Crystal color, habit	colorless irregular	
Theta range for data collection	2.111 to 26.371°.	
Index ranges	−25 <= h <= 25,	
	−11 <= k <= 11,	
	−19 <= l <= 18	
Reflections collected	14764	
Independent reflections	2873 [R(int) = 0.0397]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4910 and 0.4460	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2	
Data/restraints/ parameters	2873/0/124	
Goodness-of-fit on F2	1.044	

TABLE 2-continued

Crystal data and structure refinement for $iPrSnCl_3(HN(CH_3)_2)_2$.

Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0157, wR2 = 0.0385
R indices (all data)	R1 = 0.0172, wR2 = 0.0394
Largest diff. peak and hole	0.359 and −0.279 e·Å-3

[0076] In addition, as also noted above, FIG. **2** is a three-dimensional solid state crystal structure depiction of $EtSnCl_3(HN(CH_3)_2)_2$. The compound was subjected to x-ray crystallographic analysis and yielded the following data:

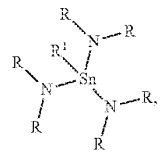
TABLE 3

Crystal data and structure refinement for $EtSnCl_3(HN(CH_3)_2)_2$.

Report date	2021 Oct. 8	
Empirical formula	C6 H19 Cl3 N2 Sn	
Molecular formula	C6 H19 Cl3 N2 Sn	
Formula weight	344.27	
Temperature	100.0 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 21 1	
Unit cell dimensions	a = 6.3562(3) Å	α = 90°.
	b = 12.1949(8) Å	β = 96.019(2)°.
	c = 8.3133(6) Å	γ = 90°.
Volume	640.84(7) Å3	
Z	2	
Density (calculated)	1.784 Mg/m3	
Absorption coefficient	2.579 mm-1	
F(000)	340	
Crystal size	0.22 × 0.095 × 0.03 mm3	
Crystal color, habit	colorless plate	
Theta range for data collection	2.464 to 26.369°.	
Index ranges	−7 <= h <= 7,	
	−13 <= k <= 15,	
	−10 <= l <= 10	
Reflections collected	6343	
Independent reflections	2404 [R(int) = 0.0192]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4910 and 0.4172	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2	
Data/restraints/ parameters	2404/1/119	
Goodness-of-fit on F2	1.026	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0124, wR2 = 0.0263	
R indices (all data)	R1 = 0.0127, wR2 = 0.0264	
Absolute structure parameter	−0.004(13)	
Extinction coefficient	0.0027(6)	
Largest diff. peak and hole	0.306 and −0.204 e·Å-3	

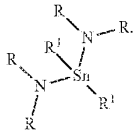
Aspects

[0077] In a first aspect, the invention provides a composition comprising a compound of Formula (I):



(I)

wherein each R is independently chosen from a C_1-C_5 alkyl group, and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, and wherein said composition comprises less than about 0.5% concentration, by mole, of a compound of Formula (II):



(II)

[0078] In a second aspect, the invention provides the composition of the first aspect, wherein R and R^1 are independently chosen from a C_1-C_3 alkyl group.

[0079] In a third aspect, the invention provides the composition of the first or second aspects, wherein the compound of Formula (I) is tris(dimethyl-amido)isopropyl tin; tris(diethylamido)isopropyl tin; tris(dipropylamido)isopropyl tin; tris(methylethylamido)isopropyl tin; tris(diisopropylamido)isopropyl tin; tris(di-t-butyl-amido)isopropyl tin; tris(di-n-butylamido)isopropyl tin; tris(di-sec-butylamido)isopropyl tin; tris(di-neopentylamido)isopropyl tin; tris(dimethylamido)methyl tin; tris(diethylamido)methyl tin; tris(di-n-propylamido)methyl tin; tris(methylethylamido)methyl tin; tris(diisopropylamido)methyl tin; tris(di-t-butylamido)methyl tin; tris(di-n-butylamido)methyl tin; tris(di-sec-butylamido)methyl tin; tris(di-neopentylamido)methyl tin; tris(dimethylamido)ethyl tin; tris(diethylamido)ethyl tin; tris(di-n-propylamido)ethyl tin; tris(methylethylamido)ethyl tin; tris(diisopropylamido)ethyl tin; tris(di-t-butylamido)ethyl tin; tris(di-n-butylamido)ethyl tin; tris(di-sec-butylamido)ethyl tin; tris(di-neopentylamido)ethyl tin; tris(dimethylamido)n-propyl tin; tris(diethylamido)n-propyl tin; tris(di-n-propylamido)n-propyl tin; tris(methylethylamido)n-propyl tin; tris(diisopropylamido)n-propyl tin; tris(di-t-butylamido)n-propyl tin; tris(di-n-butylamido)n-propyl tin; tris(di-sec-butylamido)n-propyl tin; tris(di-neopentylamido)n-propyl tin; tris(dimethylamido)n-butyl tin; tris(diethylamido)n-butyl tin; tris(dipropylamido)n-butyl tin; tris(methylethylamido)n-butyl tin; tris(diisopropylamido)n-butyl tin; tris(di-t-butylamido)n-butyl tin; tris(di-n-butylamido)n-butyl tin; tris(di-sec-butylamido)n-butyl tin; or tris(di-neopentylamido)n-butyl tin.

[0080] In a fourth aspect, the invention provides the composition of any one of the first through third aspects, wherein the compound of Formula (I) is tris(dimethylamido)isopropyl tin; tris(diethylamido)isopropyl tin; tris(dipropylamido)isopropyl tin; tris(methylethylamido)isopropyl tin; tris(diisopropylamido)isopropyl tin; tris(di-t-butylamido)isopropyl tin; tris(di-n-butylamido)isopropyl tin; tris(di-sec-butylamido)isopropyl tin; or tris(di-neopentylamido)isopropyl tin.

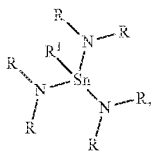
[0081] In a fifth aspect, the invention provides the composition of any one of the first through fourth aspects, wherein the compound of Formula (I) is tris(dimethylamido)isopropyl tin, and the compound of Formula (II) is bis(dimethylamido)diisopropyl tin.

[0082] In a sixth aspect, the invention provides the composition of any one of the first through fifth aspects, wherein the compound of Formula (II) is present in a concentration of less than about 0.1% by mole.

[0083] In a seventh aspect, the invention provides the composition of any one of the first through sixth aspects, wherein the compound of Formula (II) is present in a concentration of less than about 0.05% by mole.

[0084] In an eighth aspect, the invention provides the composition of any one of the first through seventh aspects, wherein the compound of Formula (II) is present in a concentration of less than about 0.03% by mole.

[0085] In a ninth aspect, the invention provides a process for preparing a composition comprising a compound of Formula (I):



(I)

wherein each R is independently chosen from a C_1-C_5 alkyl group, and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, which comprises combining:

[0086] a) a compound of Formula R^1SnX_3, wherein X is chosen from Cl, I, and Br,

[0087] b) a compound of Formula $Li(R)_2N$, and

[0088] c) a compound of Formula and R_2NH,

wherein the compound of Formula R_2NH is present in a molar excess over the compound of Formula R^1SnX_3.

[0089] In a tenth aspect, the invention provides the process of the ninth aspect, wherein R and R^1 are independently chosen from a C_1-C_3 alkyl group.

[0090] In an eleventh aspect, the invention provides the process of the ninth or tenth aspects, wherein R^1 is isopropyl and X is chloro.

[0091] In a twelfth aspect, the invention provides the process of any one of the ninth through eleventh aspects, wherein the compound of Formula (I) is tris(dimethylamido)isopropyl tin; tris(diethylamido)isopropyl tin; tris(dipropylamido)isopropyl tin; tris(methylethylamido)isopropyl tin; tris(diisopropylamido)isopropyl tin; tris(di-t-butyl-amido)isopropyl tin; tris(di-n-butylamido)isopropyl tin; tris(di-sec-butylamido)isopropyl tin; tris(di-neopentylamido)isopropyl tin; tris(dimethylamido)methyl tin; tris(diethylamido)methyl tin; tris(di-n-propylamido)methyl tin; tris(methylethylamido)methyl tin; tris(diisopropylamido)methyl tin; tris(di-t-butylamido)methyl tin; tris(di-n-butylamido)methyl tin; tris(di-sec-butylamido)methyl tin; tris(di-neopentylamido)methyl tin; tris(dimethylamido)ethyl tin; tris(diethylamido)ethyl tin; tris(di-n-propylamido)ethyl

tin; tris(methylethylamido)ethyl tin; tris(diisopropylamido) ethyl tin; tris(di-t-butylamido)ethyl tin; tris(di-n-butylamido)ethyl tin; tris(di-sec-butylamido)ethyl tin; tris(dineopentylamido)ethyl tin; tris(dimethylamido)n-propyl tin; tris(diethylamido)n-propyl tin; tris(di-n-propylamido)n-propyl tin; tris(methylethylamido)n-propyl tin; tris(diisopropylamido)n-propyl tin; tris(di-t-butylamido)n-propyl tin; tris (di-n-butylamido)n-propyl tin; tris(di-sec-butylamido)n-propyl tin; tris(di-neopentylamido)n-propyl tin; tris (dimethylamido)n-butyl tin; tris(diethylamido)n-butyl tin; tris(dipropylamido)n-butyl tin; tris(methylethylamido)n-butyl tin; tris(diisopropylamido)n-butyl tin; tris(di-t-butylamido)n-butyl tin; tris(di-n-butylamido)n-butyl tin; tris(di-sec-butylamido)n-butyl tin; or tris(di-neopentylamido)n-butyl tin.

[0092] In a thirteenth aspect, the invention provides the process of any one of the ninth through twelfth aspects, wherein the compound of Formula (I) is chosen from tris(dimethylamido)isopropyl tin; tris(diethylamido)isopropyl tin; tris(dipropylamido)isopropyl tin; tris(methylethylamido)isopropyl tin; tris(diisopropylamido)isopropyl tin; tris(di-t-butylamido)isopropyl tin; tris(di-n-butylamido)isopropyl tin; tris(di-sec-butylamido)isopropyl tin; and tris(dineopentylamido)isopropyl tin.

[0093] In a fourteenth aspect, the invention provides the process of any one of the ninth through thirteenth aspects, wherein the compound of Formula R_2NH is dimethylamine and R^1 is isopropyl.

[0094] In a fifteenth aspect, the invention provides the process of any one of the ninth through fourteenth aspects, wherein the compound of Formula $Li(R)_2N$ is lithium dimethylamide, the compound of Formula R_2NH is dimethylamine, and the compound of Formula R^1SnX_3 is isopropyltin trichloride.

[0095] In a sixteenth aspect, the invention provides the process of the fifteenth aspect, wherein the composition comprises less than about 0.5% of bis(dimethylamido)diisopropyl tin.

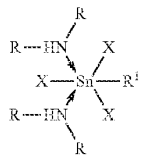
[0096] In a seventeenth aspect, the invention provides the process of the fifteenth or sixteenth aspects, wherein the composition comprises less than about 0.1% of bis(dimethylamido)diispropyl tin.

[0097] In an eighteenth aspect, the invention provides the process of any one of the fifteenth through the seventeenth aspects, wherein the composition comprises less than about 0.05% of bis(dimethylamido)diisopropyl tin.

[0098] In a nineteenth aspect, the invention provides the process of any one of the ninth through eighteenth aspects, wherein the compound of Formula R_2NH is present in at least about a 0.15 molar equivalents over the compound of Formula R^1SnX_3.

[0099] In a twentieth aspect, the invention provides a process of any of the ninth through the nineteenth aspects, wherein the compound of Formula (I) is prepared from a compound of Formula (A):

(A)



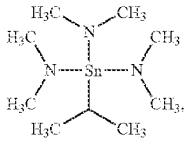
[0100] In a twenty-first aspect, the invention provides a process of the twentieth aspect, wherein the compound of Formula (A) is prepared by a reaction of the compound of Formula R_2NH and a compound of Formula R^1SnX_3, wherein the compound of Formula R_2NH is in excess of the compound of Formula R^1SnX_3.

[0101] In a twenty-second aspect, the invention provides a process of the twentieth or twenty-first aspects, wherein the compound of Formula (I) is prepared by reaction of the compound of Formula (A) and the compound of Formula $Li(R)_2N$.

[0102] In a twenty-third aspect, the invention provides a process of any one of the twentieth through twenty-second aspects, wherein the compound of Formula $Li(R)_2N$ is present in a molar excess of about 3 to about 3.2 molar equivalents, relative to the compound of Formula (A).

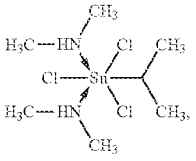
[0103] In a twenty-fourth aspect, the invention provides a process of any one of the twentieth through twenty-third aspects, wherein the compound of Formula (I) is a compound of Formula (I-a):

(I-a)



the compound of Formula (A) is a compound of Formula (A-a):

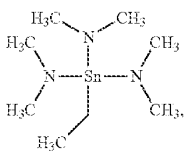
(A-a)



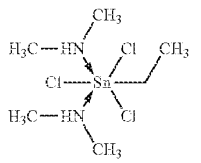
and the compound of Formula $Li(R)_2N$ is lithium dimethylamide.

[0104] In a twenty-fifth aspect, the invention provides a process of any one of the twentieth through twenty-third aspects, wherein the compound of Formula (I) is a compound of Formula (I-d):

(I-d)



the compound of Formula (A) is a compound of Formula (A-d):



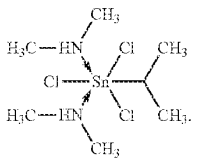
(A-d)

and the compound of Formula $Li(R)_2N$ is lithium dimethylamide.

[0105] In a twenty-sixth aspect, the invention provides a process of any one of the twentieth through twenty-fifth aspects, wherein the compound of Formula R^1SnX_3, wherein X is chloro or bromo and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, is prepared by reacting a compound of Formula $R^1SnR^4{}_3$ and a mono iodo chloride or bromide respectively, wherein R^4 is chosen from aryl, C_2-C_8 alkenyl, and C_2-C_8 alkynyl.

[0106] In a twenty-seventh aspect, the invention provides a process of any one of the twentieth through twenty-fifth aspects, wherein the compound of Formula R^1SnX_3, wherein X is chloro, bromo, or iodo and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, is prepared by contacting a compound of Formula $R^1SnR^2{}_3$, wherein R^2 is chosen from aryl or C_2-C_8 alkenyl, with a compound of Formula SnX_4.

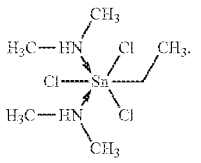
[0107] In a twenty-eighth aspect, the invention provides a compound of Formula (A-a):



(A-a)

[0108] In a twenty-ninth aspect, the invention provides a compound of the twenty-eighth aspect in crystalline form as depicted in FIG. **1**.

[0109] In a thirtieth aspect, the invention provides a compound of Formula (A-d):



(A-d)

[0110] In a thirty-first aspect, the invention provides a compound of the thirtieth aspect in crystalline form as depicted in FIG. **2**.

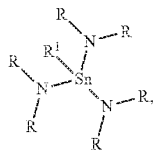
[0111] In a thirty-second aspect, the invention provides a process for preparing a compound of Formula R^1SnX_3, wherein X is chloro or bromo and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, which comprises reacting a compound of Formula $R^1SnR^4{}_3$ with a mono iodo chloride or bromide respectively, wherein R^4 is chosen from aryl, C_2-C_8 alkenyl, and C_2-C_8 alkynyl.

[0112] In a thirty-third aspect, the invention provides a process for preparing a compound of Formula R^1SnX_3, wherein X is chloro, bromo, or iodo and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, which comprises contacting a compound of Formula $R^1SnR^2{}_3$ with a compound of the formula SnX_4, wherein R^2 is chosen from aryl or C_2-C_8 alkenyl.

[0113] Having thus described several illustrative embodiments of the present disclosure, those of skill in the art will readily appreciate that yet other embodiments may be made and used within the scope of the claims hereto attached. Numerous advantages of the disclosure covered by this document have been set forth in the foregoing description. It will be understood, however, that this disclosure is, in many respects, only illustrative. The disclosure's scope is, of course, defined in the language in which the appended claims are expressed.

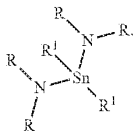
What is claimed is:

1. A composition comprising a compound of Formula (I):



(I)

wherein each R is independently chosen from a C_1-C_5 alkyl group, and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, and wherein said composition comprises less than about 0.5% concentration, by mole, of a compound of Formula (II):



(II)

2. The composition of claim **1**, wherein R and R^1 are independently chosen from a C_1-C_3 alkyl group.

3. The composition of claim **1**, wherein the compound of Formula (I) is tris(dimethyl-amido)isopropyl tin; tris(diethylamido)isopropyl tin; tris(dipropylamido)isopropyl tin; tris(methylethylamido)isopropyl tin; tris(diisopropylamido)isopropyl tin; tris(di-t-butyl-amido)isopropyl tin; tris(di-n-butylamido)isopropyl tin; tris(di-sec-butylamido)isopropyl tin; tris(di-neopentylamido)isopropyl tin; tris(dimethylamido)methyl tin; tris(diethylamido)methyl tin; tris(di-n-propylamido)methyl tin; tris(methylethylamido)methyl tin; tris(diisopropylamido)methyl tin; tris(di-t-butylamido)methyl tin; tris(di-n-butylamido)methyl tin; tris(di-sec-butylamido)methyl tin; tris(di-neopentylamido)methyl tin; tris(dimethylamido)ethyl tin; tris(diethylamido)ethyl tin; tris(di-n-propylamido)ethyl tin; tris(methylethylamido)ethyl tin; tris(diisopropylamido)ethyl tin; tris(di-t-butylamido)ethyl tin; tris(di-n-butylamido)ethyl tin; tris(di-sec-butylamido)ethyl

tin; tris(di-neopentylamido)ethyl tin; tris(dimethylamido)n-propyl tin; tris(diethylamido)n-propyl tin; tris(di-n-propylamido)n-propyl tin; tris(methylethylamido)n-propyl tin; tris(diisopropylamido)n-propyl tin; tris(di-t-butylamido)n-propyl tin; tris(di-n-butylamido)n-propyl tin; tris(di-sec-butylamido)n-propyl tin; tris(di-neopentylamido)n-propyl tin; tris(dimethylamido)n-butyl tin; tris(diethylamido)n-butyl tin; tris(dipropylamido)n-butyl tin; tris(methylethylamido)n-butyl tin; tris(diisopropylamido)n-butyl tin; tris(di-t-butylamido)n-butyl tin; tris(di-n-butylamido)n-butyl tin; tris(di-sec-butylamido)n-butyl tin; or tris(di-neopentylamido)n-butyl tin.

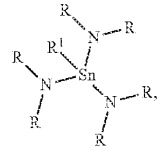
4. The composition of claim **1**, wherein the compound of Formula (I) is tris(dimethylamido)isopropyl tin; tris(diethylamido)isopropyl tin; tris(dipropylamido)isopropyl tin; tris(methylethylamido)isopropyl tin; tris(diisopropylamido)isopropyl tin; tris(di-t-butylamido)isopropyl tin; tris(di-n-butylamido)isopropyl tin; tris(di-sec-butylamido)isopropyl tin; or tris(di-neopentylamido)isopropyl tin.

5. The composition of claim **1**, wherein the compound of Formula (I) is tris(dimethylamido)isopropyl tin, and the compound of Formula (II) is bis(dimethylamido)diisopropyl tin.

6. The composition of claim **1**, wherein the compound of Formula (II) is present in a concentration of less than about 0.03% by mole.

7. A process for preparing a composition comprising a compound of Formula (I):

(I)



wherein each R is independently chosen from a C_1-C_5 alkyl group, and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, which comprises combining:

a) a compound of Formula R^1SnX_3, wherein X is chosen from Cl, I, and Br,

b) a compound of Formula $Li(R)_2N$, and

c) a compound of Formula and R_2NH,

wherein the compound of Formula R_2NH is present in a molar excess over the compound of Formula R^1SnX_3.

8. The process of claim **7**, wherein R and R^1 are independently chosen from a C_1-C_3 alkyl group.

9. The process of claim **7**, wherein R^1 is isopropyl and X is chloro.

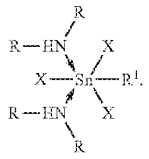
10. The process of claim **7**, wherein the compound of Formula (I) is tris(dimethyl-amido)isopropyl tin; tris(diethylamido)isopropyl tin; tris(dipropylamido)isopropyl tin; tris(methylethylamido)isopropyl tin; tris(diisopropylamido)isopropyl tin; tris(di-t-butyl-amido)isopropyl tin; tris(di-n-butylamido)isopropyl tin; tris(di-sec-butylamido)isopropyl tin; tris(di-neopentylamido)isopropyl tin; tris(dimethylamido)methyl tin; tris(diethylamido)methyl tin; tris(di-n-propylamido)methyl tin; tris(methylethylamido)methyl tin; tris(diisopropylamido)methyl tin; tris(di-t-butylamido)methyl tin; tris(di-n-butylamido)methyl tin; tris(di-sec-butylamido)methyl tin; tris(di-neopentylamido)methyl tin; tris(dimethylamido)ethyl tin; tris(diethylamido)ethyl tin; tris(di-n-propylamido)ethyl tin; tris(methylethylamido)ethyl tin; tris(diisopropylamido)ethyl tin; tris(di-t-butylamido)ethyl tin; tris(di-n-butylamido)ethyl tin; tris(di-sec-butylamido)ethyl tin; tris(di-neopentylamido)ethyl tin; tris(dimethylamido)n-propyl tin; tris(diethylamido)n-propyl tin; tris(di-n-propylamido)n-propyl tin; tris(methylethylamido)n-propyl tin; tris(diisopropylamido)n-propyl tin; tris(di-t-butylamido)n-propyl tin; tris(di-n-butylamido)n-propyl tin; tris(di-sec-butylamido)n-propyl tin; tris(di-neopentylamido)n-propyl tin; tris(dimethylamido)n-butyl tin; tris(diethylamido)n-butyl tin; tris(dipropylamido)n-butyl tin; tris(methylethylamido)n-butyl tin; tris(diisopropylamido)n-butyl tin; tris(di-t-butylamido)n-butyl tin; tris(di-n-butylamido)n-butyl tin; tris(di-sec-butylamido)n-butyl tin; or tris(di-neopentylamido)n-butyl tin.

11. The process of claim **7**, wherein the compound of Formula (I) is chosen from tris(dimethylamido)isopropyl tin; tris(diethylamido)isopropyl tin; tris(dipropylamido)isopropyl tin; tris(methylethylamido)isopropyl tin; tris(diisopropylamido)isopropyl tin; tris(di-t-butylamido)isopropyl tin; tris(di-n-butylamido)isopropyl tin; tris(di-sec-butylamido)isopropyl tin; and tris(di-neopentylamido)isopropyl tin.

12. The process of claim **7**, wherein the compound of Formula Li(R)2N is lithium dimethylamide, the compound of Formula R2NH is dimethylamine, and the compound of Formula R^1SnX3 is isopropyl-tin trichloride.

13. The process of claim **7**, wherein the compound of Formula (I) is prepared from a compound of Formula (A):

(A)



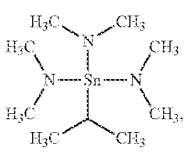
14. The process of claim **13**, wherein the compound of Formula (A) is prepared by a reaction of the compound of Formula R_2NH and the compound of Formula R^1SnX_3, wherein the compound of Formula R_2NH is in excess of the compound of Formula R^1SnX_3.

15. The process of claim **13**, wherein the compound of Formula (I) is prepared by reaction of the compound of Formula (A) and the compound of Formula $Li(R)_2N$.

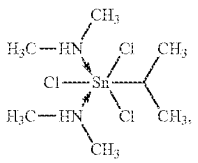
16. The process of claim **13**, wherein the compound of Formula $Li(R)_2N$ is present in a molar excess of about 3 to about 3.2 molar equivalents, relative to the compound of Formula (A).

17. The process of claim **13**, wherein the compound of Formula (I) is a compound of Formula (I-a):

(I-a)



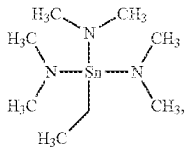
the compound of Formula (A) is a compound of Formula (A-a):



(A-a)

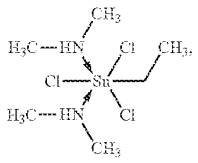
and the compound of Formula Li(R)2N is lithium dimethylamide.

18. The process of claim **13**, wherein the compound of Formula (I) is a compound of Formula (I-d):



(I-d)

the compound of Formula (A) is a compound of Formula (A-d):



(A-d)

and the compound of Formula $Li(R)_2N$ is lithium dimethylamide.

19. The process of claim **7**, wherein, the compound of Formula R^1SnX_3, wherein X is chloro or bromo and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, is prepared by reacting a compound of Formula $R^1SnR^4_3$ and a mono iodo chloride or bromide respectively, wherein R^4 is chosen from aryl, C_2-C_8 alkenyl, and C_2-C_8 alkynyl.

20. The process of claim **7**, wherein the compound of Formula R^1SnX_3, wherein X is chloro, bromo, or iodo and R^1 is chosen from a C_1-C_5 alkyl group, is prepared by contacting a compound of Formula $R^1SnR^2_3$, wherein R^2 is chosen from aryl or C_2-C_8 alkenyl, with a compound of Formula SnX_4.

* * * * *

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Attorney Docket No.: 5063.14US01

Edson et al. Confirmation No.: 3960

Application No.: 15/950,286 Examiner: Tanisha Diggs

Filed: April 11, 2018 Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

PETITION FOR EXTENSION OF PERIOD FOR RESPONSE
UNDER 37 C.F.R. § 1.136(a)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Pursuant to 37 C.F.R. § 1.136(a), an extension of time of four (4) months (from June 5, 2022 to October 5, 2022) within which to respond to the filed Notice of Appeal dated April 5, 2022 is requested. The Commissioner is authorized to charge to a credit card in the amount of **$2320** for the extension fee. The Commissioner is authorized to charge Deposit Account No. 60-1363 for any underpayments, overpayments or additionally required fees.

Respectfully submitted,

/Diane Bennett/

Diane E. Bennett, Ph.D.
Registration No. 63,240

Customer No. **62274**
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
11322 86th Avenue N
Maple Grove, MN 55369
Telephone: (612) 315-4322

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No. 60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

September 16, 2022 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

PTO/SB/06 (09-11)
Approved for use through 1/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD Substitute for Form PTO-875	Application or Docket Number 15/950,286	Filing Date 04/11/2018	☐ To be Mailed

ENTITY: ☑ LARGE ☐ SMALL ☐ MICRO

APPLICATION AS FILED - PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA		RATE ($)	FEE ($)
☐ BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A		N/A	
☐ SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A		N/A	
☐ EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A		N/A	
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	minus 20 =	*		x $100 =	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	minus 3 =	*		x $460 =	
☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $310 ($155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).				
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))					
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.				TOTAL	

APPLICATION AS AMENDED - PART II

		(Column 1)		(Column 2)	(Column 3)			
AMENDMENT	09/16/2022	CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	* 10	Minus	** 20	= 0		x $100 =	0
	Independent (37 CFR 1.16(h))	* 1	Minus	*** 3	= 0		x $480 =	0
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))							
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							
							TOTAL ADD'L FEE	0

		(Column 1)		(Column 2)	(Column 3)			
AMENDMENT		CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=		x $0 =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=		x $0 =	
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))							
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							
							TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.	SLIE
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".	/KELLEY D DANTZLER/
*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".	
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.	

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

PTO/SB/06 (09-11)
Approved for use through 1/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD Substitute for Form PTO-875	Application or Docket Number 15/950,286	Filing Date 04/11/2018	☐ To be Mailed

ENTITY: ☑ LARGE ☐ SMALL ☐ MICRO

APPLICATION AS FILED - PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA		RATE ($)	FEE ($)
☐ BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A		N/A	
☐ SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A		N/A	
☐ EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A		N/A	
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	minus 20 =	*		x $100 =	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	minus 3 =	*		x $460 =	
☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $310 ($155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).				
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))					
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.				TOTAL	

APPLICATION AS AMENDED - PART II

		(Column 1)		(Column 2)	(Column 3)			
AMENDMENT	09/16/2022	CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	* 10	Minus	** 20	= 0		x $100 =	0
	Independent (37 CFR 1.16(h))	* 2	Minus	*** 3	= 0		x $480 =	0
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))							
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							
							TOTAL ADD'L FEE	0

		(Column 1)		(Column 2)	(Column 3)			
AMENDMENT		CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=		x $0 =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=		x $0 =	
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))							
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							
							TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.	SLIE
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".	/KELLEY D DANTZLER/
*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".	
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.	

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Attorney Docket No.: 5063.14US01

Edson et al. Confirmation No.: 3960

Application No.: 15/950,286 Examiner: Tanisha Diggs

Filed: April 11, 2018 Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

NOTICE OF APPEAL

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with 37 C.F.R. § 1.191, Applicant hereby appeals to the Patent Trial and Appeal Board from the Office Action mailed January 6, 2022, finally rejecting claims 1-9 in the above-identified patent application. The Commissioner is authorized to charge a credit card payment in the amount of **$840.00** to cover the fee which is submitted herewith.

Respectfully submitted,

/Diane Bennett/

Diane E. Bennett, Ph.D.
Registration No. 63,240

Customer No. **62274**
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
11322 86th Avenue N
Maple Grove, MN 55369
Telephone: (612) 315-4322

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No.60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

April 5, 2022 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	15950286
Filing Date:	11-Apr-2018
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Filer:	Diane Elizabeth Bennett/Michelle Douglas
Attorney Docket Number:	5063.14US01

Filed as Large Entity

Filing Fees for Utility under 35 USC 111(a)

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
NOTICE OF APPEAL	1401	1	840	840
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
			Total in USD ($)	**840**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	45397534
Application Number:	15950286
International Application Number:	
Confirmation Number:	3960
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Customer Number:	62274
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	5063.14US01
Receipt Date:	05-APR-2022
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	13:24:49
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$840
RAM confirmation Number	E202245D25142361
Deposit Account	
Authorized User	
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Notice of Appeal Filed	NoticeOfAppeal.pdf	20955 e481980f42a8c1b48a9c6e1422f3f051fdb47ed3	no	1
Warnings:					
Information:					
2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	38446 b162121cfe3742e593b54c384f50e348c60c3dce	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	59401		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/950,286	04/11/2018	Joseph B. Edson	5063.14US01	3960

62274 7590 04/01/2022

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

EXAMINER	
DIGGS, TANISHA	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1761	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
04/01/2022	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

docket@cfd-ip.com
patents@cfd-ip.com

Advisory Action Before the Filing of an Appeal Brief	**Application No.** 15/950,286	**Applicant(s)** Edson et al.	
	Examiner TANISHA DIGGS	**Art Unit** 1761	**AIA (FITF) Status** Yes

--The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

THE REPLY FILED 28 February 2022 FAILS TO PLACE THIS APPLICATION IN CONDITION FOR ALLOWANCE.

NO NOTICE OF APPEAL FILED

1. ☑ The reply was filed after a final rejection. No Notice of Appeal has been filed. To avoid abandonment of this application, applicant must timely file one of the following replies: (1) an amendment, affidavit, or other evidence, which places the application in condition for allowance; (2) a Notice of Appeal (with appeal fee) in compliance with 37 CFR 41.31; or (3) a Request for Continued Examination (RCE) in compliance with 37 CFR 1.114 if this is a utility or plant application. Note that RCEs are not permitted in design applications. The reply must be filed within one of the following time periods:
   a) ☐ The period for reply expires ____ months from the mailing date of the final rejection.
   b) ☑ The period for reply expires on: (1) the mailing date of this Advisory Action; or (2) the date set forth in the final rejection, whichever is later. In no event, however, will the statutory period for reply expire later than SIX MONTHS from the mailing date of the final rejection.
   c) ☐ A prior Advisory Action was mailed more than 3 months after the mailing date of the final rejection in response to a first after-final reply filed within 2 months of the mailing date of the final rejection.The current period for reply expires ____ months from the mailing date of *the prior Advisory Action* or SIX MONTHS from the mailing date of the final rejection, whichever is earlier.
   Examiner Note: If box 1 is checked, check either box (a), (b) or (c). ONLY CHECK BOX (b) WHEN THIS ADVISORY ACTION IS THE FIRST RESPONSE TO APPLICANTS FIRST AFTER-FINAL REPLY WHICH WAS FILED WITHIN TWO MONTHS OF THE FINAL REJECTION. ONLY CHECK BOX (c) IN THE LIMITED SITUATION SET FORTH UNDER BOX (c). See MPEP 706.07(f).

Extensions of time may be obtained under 37 CFR 1.136(a). The date on which the petition under 37 CFR 1.136(a) and the appropriate extension fee have been filed is the date for purposes of determining the period of extension and the corresponding amount of the fee. The appropriate extension fee under 37 CFR 1.17(a) is calculated from: (1) the expiration date of the shortened statutory period for reply originally set in the final Office action; or (2) as set forth in (b) or (c) above, if checked. Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of the final rejection, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

NOTICE OF APPEAL

2. ☐ The Notice of Appeal was filed on _____. A brief in compliance with 37 CFR 41.37 must be filed within two months of the date of filing the Notice of Appeal (37 CFR 41.37(a)), or any extension thereof (37 CFR 41.37(e)), to avoid dismissal of the appeal. Since a Notice of Appeal has been filed, any reply must be filed within the time period set forth in 37CFR 41.37(a).

AMENDMENTS

3. ☐ The proposed amendments filed after a final rejection, but prior to the date of filing a brief, will not be entered because
   a) ☐ They raise new issues that would require further consideration and/or search (see NOTE below);
   b) ☐ They raise the issue of new matter (see NOTE below);
   c) ☐ They are not deemed to place the application in better form for appeal by materially reducing or simplifying the issues for appeal; and/or
   d) ☐ They present additional claims without canceling a corresponding number of finally rejected claims.
   NOTE: _____ (See 37 CFR 1.116 and 41.33(a)).
4. ☐ The amendments are not in compliance with 37 CFR 1.121. See attached Notice of Non-Compliant Amendment (PTOL-324).
5. ☐ Applicant's reply has overcome the following rejection(s): _____
6. ☐ Newly proposed or amended claim(s) _____ would be allowable if submitted in a separate, timely filed amendment canceling the non-allowable claim(s).
7. ☐ For purposes of appeal, the proposed amendment(s):(a)☐ will not be entered, or (b)☐ will be entered, and an explanation of how the new or amended claims would be rejected is provided below or appended.

AFFIDAVIT OR OTHER EVIDENCE

8. ☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____
9. ☐ The affidavit or other evidence filed after final action, but before or on the date of filing a Notice of Appeal will not be entered because applicant failed to provide a showing of good and sufficient reasons why the affidavit or other evidence is necessary and was not earlier presented. See 37 CFR 1.116(e).
10. ☐ The affidavit or other evidence filed after the date of filing the Notice of Appeal, but prior to the date of filing a brief, will not be entered because the affidavit or other evidence failed to overcome all rejections under appeal and/or appellant fails to provide a showing of good and sufficient reasons why it is necessary and was not earlier presented. See 37 CFR 41.33(d)(1).
11. ☐ The affidavit or other evidence is entered. An explanation of the status of the claims after entry is below or attached.

REQUEST FOR RECONSIDERATION/OTHER

12. ☑ The request for reconsideration has been considered but does NOT place the application in condition for allowance because: See Continuation Sheet.
13. ☐ Note the attached Information *Disclosure Statement*(s). (PTO/SB/08) Paper No(s). _____
14. ☐ Other: _____.

STATUS OF CLAIMS

15. The status of the claim(s) is (or will be) as follows:
    Claim(s) allowed:_____.
    Claim(s) objected to:_____.
    Claim(s) rejected:1-9.
    Claim(s) withdrawn from consideration:_____.

/TANISHA DIGGS/ Primary Examiner, Art Unit 1761	

Continuation of REQUEST FOR RECONSIDERATION/OTHER 12. The request for reconsideration has been considered but does NOT place the application in condition for allowance because: Of the reasons provided in the previous office action. With respect to the obviousness rejection over Deelman et al in view of Meyers et al, Applicant argues that the declaration filed 01/19/21 states that the claimed purity of the monoalkyltin compounds was not achievable through use the alkyl lithium reaction. The Examiner respectfully disagrees with the above argument because the instant claims are drawn to a composition and not the method of making. As recited in the previous office action, Deelman et al teaches as low as 0.001wt% of dialkyl tin compounds which overlaps the instantly claimed range.

OK TO ENTER: /T.D/

03/26/2022

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Attorney Docket No.: 5063.14US01

Edson et al. Confirmation No.: 3960

Application No.: 15/950,286 Examiner: Tanisha Diggs

Filed: April 11, 2018 Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

AMENDMENT AFTER FINAL

Mail Stop AF
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

INTRODUCTORY COMMENTS

In response to the Final Office Action of January 6, 2022, please enter the following amendments and consider the following remarks. This Amendment includes:

A. Amendments to the Specification

B. Amendments of the Claims

C. Remarks

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No. 60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

February 28, 2022 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

PTO/SB/06 (09-11)
Approved for use through 1/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD Substitute for Form PTO-875	Application or Docket Number 15/950,286	Filing Date 04/11/2018	☐ To be Mailed

ENTITY: ☑ LARGE ☐ SMALL ☐ MICRO

APPLICATION AS FILED - PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA		RATE ($)	FEE ($)
☐ BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A		N/A	
☐ SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A		N/A	
☐ EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A		N/A	
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	minus 20 =	*		x $100 =	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	minus 3 =	*		x $460 =	
☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $310 ($155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).				
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))					
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.				TOTAL	

APPLICATION AS AMENDED - PART II

		(Column 1)		(Column 2)	(Column 3)			
AMENDMENT	02/28/2022	CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	* 10	Minus	** 20	= 0		x $100 =	0
	Independent (37 CFR 1.16(h))	* 1	Minus	*** 3	= 0		x $480 =	0
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))							
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							
							TOTAL ADD'L FEE	0

		(Column 1)		(Column 2)	(Column 3)			
AMENDMENT		CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=		x $0 =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=		x $0 =	
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))							
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							
							TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.	LIE
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".	/KAREN T WASHINGTON/
*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".	
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.	

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Attorney Docket No.: 5063.14US01

Edson et al. Confirmation No.: 3960

Application No.: 15/950,286 Examiner: Tanisha Diggs

Filed: April 11, 2018 Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

AMENDMENT AFTER FINAL

Mail Stop AF
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

INTRODUCTORY COMMENTS

In response to the Final Office Action of January 6, 2022, please enter the following amendments and consider the following remarks. This Amendment includes:

A. Amendments to the Specification

B. Amendments of the Claims

C. Remarks

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No. 60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

February 28, 2022 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

AMENDMENTS TO THE SPECIFICATION

In the Specification

Please substitute the following amended paragraph(s) and/or section(s) (deleted matter is shown by strikethrough and added matter is shown by underlining):

At page 1, line 18- line 26, please replace the paragraph with the following:

In a first aspect, the invention pertains to a composition comprising a monoalkyltin trialkoxide compound represented by the chemical formula $RSn(OR')_3$ or a monoalkyl tin triamide compound represented by the chemical formula $RSn(NR'_2)_3$ and no more than 4 mole% dialkyltin compounds relative to the total tin amount, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. The monoalkyl tin triamide can be reacted with an alcohol represented by the formula HOR" in an organic solvent to form $RSn(OR")_3$~~$RSnOR"_3$~~, wherein R" is independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms to form a product composition, wherein the product composition has no more than 4 mole% dialkyltin compounds relative to the total amount of tin.

At page 2, line 8-line 14, please replace the paragraph with the following:

In other aspects, the invention pertains to a method to selectively form a monoalkyltin trialkoxide compound with low dialkyl tin contamination, the method comprising reacting $RSn(NR'_2)_3$ with an alcohol represented by the formula HOR" in an organic solvent to form $RSn(OR")_3$~~$RSnOR"_3$~~, wherein the $RSn(NR'_2)_3$ reactant has no more than about 4 mole% dialkyl tin contaminants and is the product of the method of claim 17, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

Entegris, EX1004, p. 589

AMENDMENTS OF THE CLAIMS

A detailed listing of all claims that are, or were, in the present application, irrespective of whether the claim(s) remains under examination in the application are presented below. The claims are presented in ascending order and each includes one status identifier. Those claims not cancelled or withdrawn but amended by the current amendment utilize the following notations for amendment: 1. deleted matter is shown by strikethrough for six or more characters and double brackets for five or less characters; and 2. added matter is shown by underlining.

1. (Previously Presented) A high purity liquid composition comprising:

a monoalkyl tin triamide compound represented by the chemical formula $RSn(NR'_2)_3$ and no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity relative to the total tin amount,

wherein R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and

wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

2. (Original) The composition of claim 1 wherein R is a branched alkyl ligand represented by $R^1R^2R^3C$-, where R^1 and R^2 are independently an alkyl group with 1-10 carbon atoms, and R^3 is hydrogen or an alkyl group with 1-10 carbon atoms.

3. (Original) The composition of claim 1 wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl (($CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_2(CH_3)_2C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)CH$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl.

4. (Original) The composition of claim 1 wherein R' comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, or t-butyl group.

5. (Original) The composition of claim 1 wherein R' comprises a t-amyl group.

6. (Previously Presented) The composition of claim 1 comprising essentially no dialkyltin compounds as measured with an approximate 0.1mole% detection limit.

Entegris, EX1004, p. 590

7. (Original) A solution comprising the composition of claim 1 and an organic solvent.

8. (Original) The solution of claim 7 having a concentration from about 0.005M to about 0.5M and wherein the solvent comprises an alcohol.

9. (Original) The solution of claim 7 wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl ($(CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_3(CH_3)_2C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)CH$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl, and wherein R' comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, t-butyl group, or t-amyl group.

10. (Cancelled)

11. (Withdrawn-Currently Amended) A method to selectively form a monoalkyltin trialkoxide compound with low dialkyl tin contamination, the method comprising,

reacting the composition of claim 1 with an alcohol represented by the formula HOR" in an organic solvent to form $\underline{RSn(OR")_3}$~~RSnOR"$_3$~~, wherein R" is independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms to form a product composition, wherein the product composition has no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity relative to the total amount of tin.

12-16. (Cancelled)

Entegris, EX1004, p. 591

REMARKS

Claims 1-9 and 11 are pending. Claim 11 is amended to correct a typographical error in the presentation of the formula in line 4. The specification supports the amendment of claim 11, for example, at page 1, line 19. The specification is amended to correct typographical errors in the presentation of the formula for a monoalkyltin trialkoxide compound. The specification supports the amendment, for example, at page 2, lines 8-9. No new matter is introduced.

Rejection under 35 U.S.C. § 103 Over Deelman and Meyers

The Examiner rejected claims 1-9 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Deelman et al. (U.S. patent application 2011/0166268, hereinafter "Deelman") in view of Meyers et al. (U.S. patent application 2016/0116839, hereinafter "Meyers"). Claims 2-9 depend from claim 1. A *prima facie* case of obviousness has not been established and, as such, Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection.

Claim 1 specifies a high purity liquid composition comprising a monoalkyl tin triamide compound having no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity. The Examiner cites Deelman for teaching high purity monoalkyl tin compounds. The Examiner recognizes that Deelman fails to teach a monoalkyl tin trialkylamide compound and no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds, as specified in claim 1.

The Examiner cites Meyers for remedying the deficiencies of Deelman. Meyers is the prior work of the Applicant. The Examiner refers to paragraphs of Meyers for teaching alkyltin compounds with organic ligands such as dialkylamides and solvents such as alcohols. Yet the Examiner does not assert that Meyers teaches monoalkyltin compounds having the claimed purity with respect to dialkyl compounds recited in claim 1. Indeed, as the Declaration filed on January 19, 2021 states, at the time of filing the present application, the claimed purity of the monoalkyltin compounds **was not achievable** through the use of an alkyl lithium reaction, through the use of an alkyl lithium reaction with a subsequent conventional distillation step, or through other synthesis and/or purification processes that were then known in the art. With all due respect, Meyers does not remedy the failure of Deelman to teach a monoalkyl tin triamide compound and no more than 0.5 mole% dialkytin compounds as an impurity. Thus, the combined teachings of Deelman and Meyers do not render Applicant's claimed invention *prima facie* obvious.

Entegris, EX1004, p. 592

Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection of claims 1-9 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Deelman in view of Meyers. While Applicant does not acquiesce with respect to the specific assertions directed to the features of the dependent claims, these are not comments on further here since the arguments directed to independent claim 1 above are dispositive.

CONCLUSION

In view of the foregoing, it is submitted that this application is in condition for allowance. Favorable consideration and prompt allowance of the application are respectfully requested.

The Examiner is invited to telephone the undersigned if the Examiner believes it would be useful to advance prosecution.

Respectfully submitted,

/Diane Bennett/

Diane E. Bennett, Ph.D.
Registration No. 63,240

Customer No. **62274**
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, Minnesota 55369
Telephone: (612) 315-4322

Entegris, EX1004, p. 593

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	45096641
Application Number:	15950286
International Application Number:	
Confirmation Number:	3960
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Customer Number:	62274
Filer:	Diane Elizabeth Bennett
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	5063.14US01
Receipt Date:	28-FEB-2022
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	16:26:59
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		AmendmentAF.pdf	42361 47b38512ed7d608676dd56fded5cc9c4e5f64430	yes	6

	Multipart Description/PDF files in .zip description		
	Document Description	**Start**	**End**
	Response After Final Action	1	1
	Specification	2	2
	Claims	3	4
	Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment	5	6
Warnings:			
Information:			
	Total Files Size (in bytes):	42361	

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.
National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.
New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Attorney Docket No.: 5063.14US01

Edson et al. Confirmation No.: 3960

Application No.: 15/950,286 Examiner: Tanisha Diggs

Filed: April 11, 2018 Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

AMENDMENT AFTER FINAL

Mail Stop AF
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

INTRODUCTORY COMMENTS

In response to the Final Office Action of January 6, 2022, please enter the following amendments and consider the following remarks. This Amendment includes:

A. Amendments to the Specification

B. Amendments of the Claims

C. Remarks

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No. 60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

February 28, 2022 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/950,286	04/11/2018	Joseph B. Edson	5063.14US01	3960

62274 7590 01/06/2022

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

EXAMINER
DIGGS, TANISHA

ART UNIT	PAPER NUMBER
1761	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
01/06/2022	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

docket@cfd-ip.com
patents@cfd-ip.com

Office Action Summary	**Application No.** 15/950,286	**Applicant(s)** Edson et al.	
	Examiner TANISHA DIGGS	**Art Unit** 1761	**AIA (FITF) Status** Yes

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE 3 MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☑ Responsive to communication(s) filed on 10/1/21.

☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.

2a)☑ This action is **FINAL.** 2b) ☐ This action is non-final.

3)☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

4)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims*

5) ☑ Claim(s) 1-9 and 11 is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) 11 is/are withdrawn from consideration.

6) ☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

7) ☑ Claim(s) 1-9 is/are rejected.

8) ☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

9) ☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement

* If any claims have been determined allowable, you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to **PPHfeedback@uspto.gov.**

Application Papers

10)☐ The specification is objected to by the Examiner.

11)☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a)☐ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

Priority under 35 U.S.C. § 119

12)☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

Certified copies:

a)☐ All b)☐ Some** c)☐ None of the:

1.☐ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

** See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☐ Notice of References Cited (PTO-892)

2) ☐ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08a and/or PTO/SB/08b) Paper No(s)/Mail Date _____.

3) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date _____.

4) ☐ Other: _____.

DETAILED ACTION

Notice of Pre-AIA or AIA Status

1. The present application, filed on or after March 16, 2013, is being examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

2. This action is responsive to the amendment filed on October 1, 2021.

3. Claims 1-9, 11 are pending. Claim 11 is withdrawn.

4. The rejection of claim 6 under 35 U.S.C. 112(b) is withdrawn in view of Applicants amendment.

5. The rejection of claims 1-7, 9-10 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt is withdrawn in view of Applicants amendment.

6. The rejection of claim 8 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt et al in view of Merz III et al in further view of Minami et al is withdrawn in view of Applicants amendment.

7. The rejection of claims 1-6 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Frenkel et al is withdrawn in view of Applicants amendment.

8. The rejection of claims 7-9 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Frenkel et al in view of Tartarin et al and Minami et al is withdrawn in view of Applicants amendment.

Claim Rejections - 35 USC § 103

9. The text of those sections of Title 35, U.S. Code not included in this action can be found in a prior Office action.

10. Claims 1-9 are rejected under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Deelman et al (US Patent Application 2011/0166268 (already of record)) in view of Meyers et al (US Patent Application 2016/0116839 (already of record))

11. Regarding claims 1-9, Deelman et al teaches a high purity monoalkyltin compound (Abstract). Deelman et al further teaches up to 99.999wt% of monoalkyl tin compound of formula $RSn(T)_3$, wherein R is a linear or branched C1-C20 alkyl and T is a ligand (Paragraph 13). Deelman et al further teaches R is methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, cyclopentyl, phenyl, isopropyl, isobutyl (Paragraphs 21-22). Deelman et al further teaches coating compositions comprising the high purity monoalkyl tin compound (Paragraph 2). However, Deelman et al fails to specifically disclose no more than 0.5 or 0.1 mole% dialkyltin compounds, a monoalkyl tin trialkylamide organometallic compound, R' comprises methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl or t-amyl and the amount of compound in the solvent.

In the same field of endeavor, Meyers et al teaches a coating solution comprising an organic solvent and organometallic compound (Paragraph 6). Meyers et al further teaches alkyl tin compounds with organic ligands such as dialkylamides (Paragraphs 61, 63). Meyers et al further teaches solvents such as alcohols (Paragraph 69).

With regard to no more than 0.5 or 0.1 mole% dialkyltin compounds, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art to have provided less than 0.5 or 0.1 mole% of dialkyl tin compounds in Deelman et al as Deelman et al teaches as high as 99.999wt% of monoalkyl tin compounds in the composition and as low as 0.001wt% of dialkyl tin compounds, this overlaps the instantly claimed range; a *prima facie* case of obviousness exists because the claimed ranges "overlap or lie inside ranges disclosed by the prior art", see *In re Wertheim,* 541

F.2d 257,191 USPQ 90 (CCPA 1976; *In re Woodruff;* 919 F.2d 1575,16USPQ2d 1934 (Fed. Cir. 1990). See MPEP 2144.05(I).

With regard to a monoalkyl tin trialkylamide organometallic compound, it would have been obvious to have provided a monoalkyl tin trialkylamide organometallic compound in Deelman et al in view of Meyers et al in order to provide a monoalkyl tin compound for forming coating compositions on substrates; Deelman et al teaches the incorporation of monoalkyl tin compounds having organic ligands and Meyers et al teaches trialkylamide ligands for organometallic tin compounds for forming film forming coating composition for substrates.

With regard to R' comprises methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl or t-amyl, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art before the effective filing date of the claimed invention to have provided R' is methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl or t-amyl in Deelman et al in view of Meyers et al as Deelman et al and Meyers et al teaches dialkylamides and different chain length alkyls are homologues and characteristics normally possessed by members of homologous series are principally the *same,* and vary but gradually from member to member; chemists knowing properties of one member of series would in general know what to expect in adjacent member, see *In re Henze, 85* USPQ 261.

With regard to the amount of the compound in the solvent, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art before the effective filing date of the claimed invention to have optimized the amount of the compound in the solvent (coating composition) in order to control the amount of the compound in the substrate. Discovery of an optimum value of a result effective variable is ordinarily within the skill of the art. *In re Boesch* 617 F.2d 272, 205 USPQ 215 (CCPA 1980). Where general conditions of a claim are disclosed in the prior art it is

not inventive to discover the optimum or workable ranges by routine experimentation. *In re Aller* 220 F.2d 454, 105 USPQ 233 (CCPA 1955).

Response to Arguments

12. Applicant's arguments with respect to claims 1-9 have been considered but are moot because the new ground of rejection does not rely on any reference applied in the prior rejection of record for any teaching or matter specifically challenged in the argument.

Conclusion

Applicant's amendment necessitated the new ground(s) of rejection presented in this Office action. Accordingly, **THIS ACTION IS MADE FINAL**. See MPEP § 706.07(a). Applicant is reminded of the extension of time policy as set forth in 37 CFR 1.136(a).

A shortened statutory period for reply to this final action is set to expire THREE MONTHS from the mailing date of this action. In the event a first reply is filed within TWO MONTHS of the mailing date of this final action and the advisory action is not mailed until after the end of the THREE-MONTH shortened statutory period, then the shortened statutory period will expire on the date the advisory action is mailed, and any extension fee pursuant to 37 CFR 1.136(a) will be calculated from the mailing date of the advisory action. In no event, however, will the statutory period for reply expire later than SIX MONTHS from the date of this final action.

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to TANISHA DIGGS whose telephone number is (571)270-7730. The examiner can normally be reached Monday, Tuesday and Friday, 9:00AM-5:30PM.

Examiner interviews are available via telephone, in-person, and video conferencing using a USPTO supplied web-based collaboration tool. To schedule an interview, applicant is

encouraged to use the USPTO Automated Interview Request (AIR) at http://www.uspto.gov/interviewpractice.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Angela Brown-Pettigrew can be reached on (571) 272-2817. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of published or unpublished applications may be obtained from Patent Center. Unpublished application information in Patent Center is available to registered users. To file and manage patent submissions in Patent Center, visit: https://patentcenter.uspto.gov. Visit https://www.uspto.gov/patents/apply/patent-center for more information about Patent Center and https://www.uspto.gov/patents/docx for information about filing in DOCX format. For additional questions, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/TANISHA DIGGS/
Primary Examiner, Art Unit 1761
December 31, 2021

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	Art Unit
	TANISHA DIGGS	1761

CPC - Searched*		
Symbol	Date	Examiner

CPC Combination Sets - Searched*		
Symbol	Date	Examiner

US Classification - Searched*			
Class	Subclass	Date	Examiner

* See search history printout included with this form or the SEARCH NOTES box below to determine the scope of the search.

Search Notes		
Search Notes	Date	Examiner
East Search in the following CPC subgroups: C07F7/2224,2232,2284	02/28/2020	TD
Inventor Name Search	02/28/2020	TD
STIC Search	02/28/2020	TD
Updated East Search	09/14/2020	TD
Updated East Search	06/05/2021	TD
Updated East Search	12/31/2020	TD

Interference Search			
US Class/CPC Symbol	US Subclass/CPC Group	Date	Examiner

Entegris, EX1004, p. 604

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	**Art Unit**
	TANISHA DIGGS	1761

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

CLAIMS

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	09/17/2019	02/28/2020	09/14/2020	06/05/2021	12/31/2021				
	1	÷	✓	✓	✓	✓				
	2	÷	✓	✓	✓	✓				
	3	÷	✓	✓	✓	✓				
	4	÷	✓	✓	✓	✓				
	5	÷	✓	✓	✓	✓				
	6	÷	✓	✓	✓	✓				
	7	÷	✓	✓	✓	✓				
	8	÷	✓	✓	✓	✓				
	9	÷	✓	✓	✓	✓				
	10	÷	✓	✓	✓	-				
	11	÷	N	N	N	N				
	12	÷	N	N	-	-				
	13	÷	N	N	-	-				
	14	÷	N	N	-	-				
	15	÷	N	N	-	-				
	16	÷	N	N	-	-				

EAST Search History

EAST Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
S1	30	"950286".ap.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 10:53
S2	3	"20160116839".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 13:43
S3	2	WO-2019023797-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 13:48
S4	2	"20060263621".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 14:18
S5	2	"20200004144".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 14:30
S6	15	"3109309"	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 14:33

S7	7	monoalkyl with tin with (trialkoxide or triethoxide or trimethoxide or triamide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 22:10
S8	2	"20190315781".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 22:23
S9	4	S7 AND ((C07F7/2284 OR C07F7/2224 OR C07F7/2232).CPC.)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 22:24
S10	13	monoalkyl with tin with (trialkoxide or triethoxide or trimethoxide or triamide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/09/14 13:06
S11	789	alkyl with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 09:36
S12	2	"20180364568".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 09:57
S13	36	monoalkyl with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 10:49

S14	135	impurit$3 and S11	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 10:50
S15	10	impurit$3 and S13	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 10:50
S16	19	"963861".ap.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:03
S17	17	"936861".ap.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:03
S18	0	"20166116839".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:12
S19	8	"2016116839".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:12
S20	3	"20160116839".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:12

S21	3	"20170102612".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:14
S22	16	"2822409".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:15
S23	77	("2822409".pn. or "8198352".pn. or "863330".pn. or "9310684".pn. or "9745450".pn. or "2675399".pn. or "3398169".pn. or "20110166268".pn. or "20160116839".pn. or "20170102612".pn. or "20190315782".pn.)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:17
S24	5	tin and impurit$3 and S23	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:17
S25	11	tin and (impurit$3 or yield) and S23	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:17
S26	13	"950286".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 12:20
S27	30	"950286".ap.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 12:20

S28	4	"20170002180".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 12:25
S29	101	(monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 14:59
S30	23	impurit$3 and S29	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:01
S31	4	"20170002180".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:02
S33	35	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl) with tin) with (purity or impurit$3)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:02
S35	37	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin) with (purity or impurit$3)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:04

S37	112	(((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin) or (monoalkyltin or monomethyltin or monoethyltin or monobutyltin or monopropyltin or monopentyltin or monoheptyltin or monohexyltin or monooctyltin or monononyltin or monodecyltin or monoundecyltin or monododecyltin or mono-alkyltin or mono-methyltin or mono-ethyltin or mono-butyltin or mono-propyltin or mono-pentyltin or mono-heptyltin or mono-hexyltin or mono-octyltin or mono-nonyltin or mono-decyltin or mono-dodecyltin or mono-undecyltin)) with (purity or impurit$3)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:07
S38	7	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)) with (purity or impurit$3)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:08
S39	10	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:39

		octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)) same (purity or impurit$3)				
S40	11	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide or amide)) same (purity or impurit$3)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:39
S41	2	"20130281725".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 23:10
S42	104	((glass with (coating or film)) or ((film or coating) with (liquid with crystal with display))) and (tin with (trialkoxide or triethoxide or trimethoxide or triamide))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/05 21:38
S43	1,541,605	solvent same (alcohol or ethanol or methanol or butanol or propanol or pentanol)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/05 21:39
S44	82	S42 and S43	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/05 21:39
S45	5	"6517901".pn.	US-PGPUB; USPAT;	OR	ON	2021/06/05 21:42

			USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB			
S46	42	"2123659"	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/05 21:53
S47	2	"20110166268".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 16:14
S48	7	("2011/0166268").URPN.	USPAT	OR	ON	2022/01/01 16:16
S49	1	"2675399".pn.	USPAT	OR	ON	2022/01/01 16:27
S50	0	"20160116839".pn.	USPAT	OR	ON	2022/01/01 16:33
S51	3	"20160116839".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 16:33
S52	2	"20190315782".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 16:53
S53	79	"0010008"	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 17:11
S54	21	"0501780"	US-PGPUB; USPAT; USOCR;	OR	ON	2022/01/01 17:12

			FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB			
S55	2	"20180364568".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 17:15
S56	21	"2010094583"	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 17:17
S57	4	"5980978".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 17:22
S58	9	monoalkyltin adj triamide	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 17:23
S59	2	"7321048".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 17:32
S60	2	"7842828".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 17:34
S61	2	"8278470".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO;	OR	ON	2022/01/01 17:36

			JPO; DERWENT; IBM_TDB			
S62	8	"10228618".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 17:37
S63	2	"20040211941".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 17:38
S64	2	"20120223418".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 17:47
S65	3	"20140087066".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 17:49
S66	2	"20170334935".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 18:00
S67	2	WO-2012099253-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 18:05
S68	2	WO-2017163922-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO;	OR	ON	2022/01/01 18:07

			DERWENT; IBM_TDB			
S69	0	WO-219023797-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 18:09
S70	2	WO-2019023797-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2022/01/01 18:09

EAST Search History (Interference)

<This search history is empty>

1/1/2022 11:42:37 PM
C:\Users\tdiggs1\Documents\EAST\Workspaces\15950286.wsp

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Attorney Docket No.: 5063.14US01

Edson et al. Confirmation No.: 3960

Application No.: 15/950,286 Examiner: Tanisha Diggs

Filed: April 11, 2018 Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

AMENDMENT

Mail Stop Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

INTRODUCTORY COMMENTS

In response to the Office Action of June 10, 2021, please enter the following amendments and consider the following remarks. This Amendment includes:

A. Amendments of the Claims

B. Remarks

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No. 60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

October 1, 2021 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

AMENDMENTS OF THE CLAIMS

A detailed listing of all claims that are, or were, in the present application, irrespective of whether the claim(s) remains under examination in the application are presented below. The claims are presented in ascending order and each includes one status identifier. Those claims not cancelled or withdrawn but amended by the current amendment utilize the following notations for amendment: 1. deleted matter is shown by strikethrough for six or more characters and double brackets for five or less characters; and 2. added matter is shown by underlining.

1. (Currently Amended) A high purity liquid composition comprising:

~~a monoalkyltin trialkoxide compound represented by the chemical formula $RSn(OR')_3$ or~~ a monoalkyl tin triamide compound represented by the chemical formula $RSn(NR'_2)_3$ and

no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity relative to the total tin amount,

wherein R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and

wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

2. (Original) The composition of claim 1 wherein R is a branched alkyl ligand represented by $R^1R^2R^3C$-, where R^1 and R^2 are independently an alkyl group with 1-10 carbon atoms, and R^3 is hydrogen or an alkyl group with 1-10 carbon atoms.

3. (Original) The composition of claim 1 wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl ($(CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_2(CH_3)_2C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)CH$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl.

4. (Original) The composition of claim 1 wherein R' comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, or t-butyl group.

5. (Original) The composition of claim 1 wherein R' comprises a t-amyl group.

6. (Currently Amended) The composition of claim 1 comprising essentially no dialkyltin compounds as measured with an approximate 0.1mole% detection limit.

Entegris, EX1004, p. 618

7. (Original) A solution comprising the composition of claim 1 and an organic solvent.

8. (Original) The solution of claim 7 having a concentration from about 0.005M to about 0.5M and wherein the solvent comprises an alcohol.

9. (Original) The solution of claim 7 wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl ($(CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_3(CH_3)_2C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)CH$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl, and wherein R' comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, t-butyl group, or t-amyl group.

10. (Cancelled)

11. (Withdrawn-Currently Amended) A method to selectively form a monoalkyltin trialkoxide compound with low dialkyl tin contamination, the method comprising,

reacting the composition of claim [[10]]1 with an alcohol represented by the formula HOR" in an organic solvent to form $RSnOR"_3$, wherein R" is independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms to form a product composition, wherein the product composition has no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity relative to the total amount of tin.

12-16. (Cancelled)

Entegris, EX1004, p. 619

REMARKS

Claims 1-9 and 11 are pending. Claims 1, 6, and 11 are amended. Claim 10 is cancelled. In particular, claim 1 is amended to clarify the scope of the claimed invention by deleting "a monoalkyltin trialkoxide compound represented by the chemical formula $RSn(OR')_3$" from line 1. Claim 10 is corresponding cancelled. Claim 6 is amended for clarity by reciting "an approximate 0.1 mole% detection limit." The specification supports the amendment of claim 6, for example, at page 9, lines 15-16. Claim 11 is amended to depend on amended claim 1. No new matter is introduced.

Rejections under 35 U.S.C. 112(b)

The Examiner rejected claim 6 under 35 U.S.C. 112(b) as being indefinite. The Examiner asserts that claim 6 is indefinite because it is unclear if the percentage is mole% or weight%. Claim 6 has been amended to recite mole% as suggested by the Examiner.

In view of the amendments, it is respectfully believed that claim 6 is clear and definite. Applicant respectfully requests the withdrawal of the rejection of claim 6 under 35 U.S.C. 112(b) as being indefinite.

Rejection under 35 U.S.C. § 103 Over Bernhardt and Merz

The Examiner rejected claims 1-7 and 9-10 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt et al. (DE 3109309, hereinafter "Bernhardt") in view of Merz III et al. (U.S. patent application 2013/0281725, hereinafter "Merz"). Claims 2-7 and 9-10 depend from claim 1. Claim 1 is amended to specify that the composition comprises a monoalkyl tin triamide compound. Claim 10 is cancelled. A *prima facie* case of obviousness has not been established and, as such, Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection.

The Examiner cites Bernhardt for teaching monoalkyl tin triamide compositions that are prepared via Grignard-reaction synthesized monoalkyltin chlorides. Bernhardt discloses that monoalkytin, dialkytin, and trialkyltin chloride products are produced. The Examiner cites Bernhardt for teaching that varying the reaction time and temperature can control the amount of each product. As the Examiner states, Bernhardt fails to specifically disclose no more than 0.5 mole% of dialkyltin impurity compounds. With all due respect, Bernhardt's vague description

Entegris, EX1004, p. 620

does not inherently teach the claimed compositions and does not enable their formation. Bernhardt does not provide a reasonable expectation of success.

The limitations of the Grignard reaction to selectively produce monoalklytin chlorides is recognized in the art. For example, a 2005 European patent application, EP 1743898 A1, describes some of the technical problems:

> **[0002]** Monoalkyltin trichlorides and dialkyltin dichlorides are currently prepared through multistep processes. In these processes, the monoalkyltin trichlorides and dialkyltin dichlorides are formed as a mixture by disproportionation of the corresponding tetraalkyltin compound R_4Sn with $SnCl_4$. The tetraalkyltin compound is prepared by reacting trialkylaluminium or alkyl-Grignard reagents with $SnCl_4$. This route suffers from rather high raw material costs. Moreover, the product composition depends on the length of the alkyl chain and reaction conditions, and is therefore hardly adjustable to the actual demand. Fractionation by distillation may be required but becomes practically impossible for higher alkylchains (n = 8 or longer). Therefore, alternative methods for the selective production of monoalkyltin trichlorides and dialkyltin dichlorides are highly desirable.

Similarly, US patent application 2011/0166268 A1 describes the issue of high dialkyl impurities resulting from Grignard-reaction based synthesis of alkyltin chlorides:

> **[0006]** Attempts to the production of high purity monoalkyltin chlorides have been conducted, for example through redistribution of tetra-alkyltin and tri-alkyltin compounds with tin tetrachloride followed by fractional distillation: mono-alkyltin chlorides were obtained in relatively pure form **but di-alkyltin chlorides were always co-produced in significant quantities** rendering these routes less attractive from an industrial perspective.

The issue of relatively high dialkyl impurities which result from a standard Grignard reaction is further disclosed by Merz at paragraph [0051] (emphasis added):

> [0051] A tetra-alkyltin/trialkyltin halide mixture may be first produced using Grignard or alkylaluminum chemistry which, after suitable work-up, is then further reacted in a disproportionation reaction with stannic halide to arrive at the desired di-alkyltin dihalide/mono-alkyltin trihalide mixture. Using this method, without recycling, the dialkyltin dihalide **results in a maximum amount of monoalkyltin trihalide that can be obtained in the product stream ranging from about 60 to 67 mole%** depending on the tetra-alkyl tin content that was obtained in the first step.

Purification techniques taught in these references do not reasonably enable the claimed level of mono-alkyl purity.

Entegris, EX1004, p. 621

The Examiner cites Merz for teaching producing monoalkyltin trihalide with an overall yield of nearly 100%. Merz discloses a "recycling" method to increase the overall conversion to monoalkyl tin trichloride, as illustrated in Figures 1-4. The process involves processing a monoalkyl tin trihalide **mixture** to separate and recover the monoalkytin trihalide. The process is depicted in Step 3 of Figures 1 and 2 and described in paragraphs [0009], [0014], and [0019], for example. As the monoalkyl tin trihalide is recovered from a mixture which has dialkyl tin compounds, the dialkly tin purity of the recovered monoalkyl tin trihalide is subject to the separation and recovery process. In paragraph [0053] Merz indicates that "Any suitable processing can be employed to separate and recover the monoalkyltin trihalide and the dialkyltin dihalide, respectively. For example, a suitable separation process may include a distillation step, such as a continuous or batch distillation process, or an aqueous extraction." The Examples demonstrate the use of vacuum distillation for the separation. Thus, while Merz discloses a monoalkyl trichloride **yield** that **approaches** 100%, the purity of the separated monoalkyl trichloride stream is limited by the starting mixture and the separation process, as explained at paragraph [0056] (emphasis added):

> *"With respect to the overall mono-alkyltin trihalide yield, it is only limited by the efficiency of the separation between mon-alkyltin trihalide and the di-alkyltin dihalide after step (b) and the yield of the alkylation step (a). Yields of nearly 100% are possible* ***if the efficiencies of both steps (a) and (b) approach 100%****".*

Significantly, at paragraph [0082] (emphasis added), Merz indicates that the procedure "can afford $RSnCl_3$ in **94-98% purity**." See also Tables 3 and 4 which show percentages of monooctyl tin trichloride, dioctyl tin dichloride, trioctyltin chloride, and tin chloride in various compositions. Based on the disclosure of Merz, one of ordinary skill in the art would not expect to produce monoalkyltin trihalide with no more than 0.5% dialkytin. Furthermore, the combined teachings of Bernhardt and Merz do not provide a reasonable expectation of success in producing the claimed monoalkyl tin triamide composition having no more than 0.5 mole % dialkytin compounds via a synthesis involving organotin trichlorides. Applicant notes that the present application discloses a synthesis route for monoalkyl tin triamides that does not require the use of organotin trichlorides.

Entegris, EX1004, p. 622

With all due respect, the disclosure of Bernhardt neither quantitatively addresses dialkyl purity nor suggests the claimed high purity monoalkyl tin triamide composition. Merz does quantitatively address dialkyl purity for organotin trichlorides but does not remedy the deficiencies of Bernhardt to teach the claimed composition having no more than 0.5 mole % dialkyltin compounds. Thus, the combined teachings of Bernhardt and Merz do not render Applicant's claimed invention *prima facie* obvious.

Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection of claims 1-7 and 9-10 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt in view of Merz. While Applicant does not acquiesce with respect to the specific assertions directed to the features of the dependent claims, these are not comments on further here since the arguments directed to independent claim 1 above are dispositive.

Rejection under 35 U.S.C. § 103 Over Bernhardt, Merz, and Minami

The Examiner rejected claim 8 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt in view of Merz as applied to claims 1-7 and 9-10 above, and further in view of Minami et al (U.S. patent 6,517,901, hereinafter "Minami"). Claim 8 depends from claim 1. Applicant respectfully maintains that the combined teachings of the Bernhardt, Merz, and Minami do not render Applicant's claimed invention *prima facie* obvious.

The Examiner cites Minami for teaching an alcohol solvent. Minami does not make up for the defects of Bernhardt and Merz with regard to claim 1, as enumerated above. Therefore, the combined teachings of Bernhardt, Merz, and Minami do not render Applicant's claimed invention *prima facie* obvious. Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection of claim 8 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt, Merz, and Minami.

Rejection under 35 U.S.C. § 103 Over Frenkel

The Examiner rejected claims 1-6 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Frenkel et al (U.S. patent application 2017/0002180, hereinafter "Frenkel"). Claims 2-6 depend from claim 1. Claim 1 as amended has the same scope as previous claim 10. Claim 10 is not rejected over Frenkel.

Entegris, EX1004, p. 623

Frenkel does not teach a high purity liquid composition comprising a monoalkyl tin triamide compound. In view of the amendment of claim 1, Applicant respectfully asserts that Frenkel does not render Applicant's invention *prima facie* obvious. Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection of claims 1-6 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Frenkel. While Applicant does not acquiesce with respect to particular assertions in the rejection directed to the features of the dependent claims, Applicant does not comment further on these issues here in view of the analysis presented above regarding independent claim 1, which is dispositive.

Rejection under 35 U.S.C. § 103 Over Frenkel, Tartarin, and Minami

The Examiner rejected claims 7-9 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Frenkel as applied to claims 1-6 above, and further in view of Tartarin et al (EP 2123659, hereinafter "Tartarin") and Minami. Claims 7-9 depend from claim 1. Claim 1 as amended has the same scope as previous claim 10, which is not included in this rejection.

The Examiner cites Tartarin for teaching monoalkyl tin compounds used in glass coating compositions and solutions. The Examiner cites Minami for teaching alkytin alkoxide and a solvent. Neither Tartarin nor Minami make up for the defects of Frenkel with regard to amended claim 1. Therefore, the combined teachings of Frenkel, Tartarin, and Minami do not render Applicant's claimed invention *prima facie* obvious. Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection of claims 7-9 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Frenkel, Tartarin, and Minami.

Entegris, EX1004, p. 624

CONCLUSION

In view of the foregoing, it is submitted that this application is in condition for allowance. Favorable consideration and prompt allowance of the application are respectfully requested.

The Examiner is invited to telephone the undersigned if the Examiner believes it would be useful to advance prosecution.

Respectfully submitted,

/Diane Bennett/

Diane E. Bennett, Ph.D.
Registration No. 63,240

Customer No. **62274**
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, Minnesota 55369
Telephone: (612) 351-4322

Entegris, EX1004, p. 625

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Attorney Docket No.: 5063.14US01

Edson et al. Confirmation No.: 3960

Application No.: 15/950,286 Examiner: Tanisha Diggs

Filed: April 11, 2018 Group Art Unit: 1761

For: MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS

PETITION FOR EXTENSION OF PERIOD FOR RESPONSE
UNDER 37 C.F.R. § 1.136(a)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Pursuant to 37 C.F.R. § 1.136(a), an extension of time of one (1) month (from September 10, 2021 to October 10, 2021) within which to respond to the Office Action dated June 10, 2021 is requested. The Commissioner is authorized to charge to a credit card in the amount of **$220** for the extension fee. The Commissioner is authorized to charge Deposit Account No. 60-1363 for any underpayments, overpayments or additionally required fees.

Respectfully submitted,

/Diane Bennett/

Diane E. Bennett, Ph.D.
Registration No. 63,240

Customer No. **62274**
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
11322 86th Avenue N
Maple Grove, MN 55369
Telephone: (612) 315-4322

Please grant any extension of time necessary for entry; charge any fee due to Deposit Account No. 60-1363.

CERTIFICATE OF ELECTRONIC TRANSMISSION

I hereby certify that this paper is being transmitted electronically to the U.S. Patent and Trademark Office on the date shown below.

October 1, 2021 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

PTO/SB/06 (09-11)
Approved for use through 1/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD Substitute for Form PTO-875	Application or Docket Number 15/950,286	Filing Date 04/11/2018	☐ To be Mailed

ENTITY: ☑ LARGE ☐ SMALL ☐ MICRO

APPLICATION AS FILED - PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA		RATE ($)	FEE ($)
☐ BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A		N/A	
☐ SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A		N/A	
☐ EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A		N/A	
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	minus 20 =	*		x $100 =	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	minus 3 =	*		x $460 =	
☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $310 ($155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).				
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))					
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.				TOTAL	

APPLICATION AS AMENDED - PART II

		(Column 1)		(Column 2)	(Column 3)			
AMENDMENT	10/01/2021	CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	* 10	Minus	** 20	= 0		x $100 =	0
	Independent (37 CFR 1.16(h))	* 2	Minus	*** 3	= 0		x $480 =	0
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))							
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							
							TOTAL ADD'L FEE	0

		(Column 1)		(Column 2)	(Column 3)			
AMENDMENT		CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=		x $0 =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=		x $0 =	
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))							
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							
							TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.	SLIE
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".	/NATASHA OMAR/
*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".	
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.	

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/950,286	04/11/2018	Joseph B. Edson	5063.14US01	3960

62274 7590 06/10/2021

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
11322 86th Ave. N.
Maple Grove, MN 55369

EXAMINER	
DIGGS, TANISHA	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1761	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
06/10/2021	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

docket@cfd-ip.com
patents@cfd-ip.com

Office Action Summary	**Application No.** 15/950,286	**Applicant(s)** Edson et al.	
	Examiner TANISHA DIGGS	**Art Unit** 1761	**AIA (FITF) Status** Yes

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE 3 MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☑ Responsive to communication(s) filed on 01/19/21.

☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.

2a)☐ This action is **FINAL.** 2b) ☑ This action is non-final.

3)☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

4)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims*

5) ☑ Claim(s) 1-11 is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) 11 is/are withdrawn from consideration.

6) ☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

7) ☑ Claim(s) 1-10 is/are rejected.

8) ☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

9) ☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement

* If any claims have been determined allowable, you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to **PPHfeedback@uspto.gov.**

Application Papers

10)☐ The specification is objected to by the Examiner.

11)☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a)☐ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

Priority under 35 U.S.C. § 119

12)☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

Certified copies:

a)☐ All b)☐ Some** c)☐ None of the:

1.☐ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

** See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☑ Notice of References Cited (PTO-892)

2) ☑ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08a and/or PTO/SB/08b) Paper No(s)/Mail Date 1/19/21.

3) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date _____.

4) ☐ Other: _____.

DETAILED ACTION

Notice of Pre-AIA or AIA Status

1. The present application, filed on or after March 16, 2013, is being examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

Continued Examination Under 37 CFR 1.114

2. A request for continued examination under 37 CFR 1.114, including the fee set forth in 37 CFR 1.17(e), was filed in this application after final rejection. Since this application is eligible for continued examination under 37 CFR 1.114, and the fee set forth in 37 CFR 1.17(e) has been timely paid, the finality of the previous Office action has been withdrawn pursuant to 37 CFR 1.114. Applicant's submission filed on January 19, 2021 has been entered.

3. Claims 1-11 are pending. Claim 11 is withdrawn. Claims 12-16 are canceled.

4. The provisional rejection on the ground of nonstatutory double patenting as being unpatentable over copending Application No. 16/446,732 is withdrawn in view of Applicants amendment.

5. The rejection of claims 1, 3, 6-7, 9-10 under 35 U.S.C. 102(a)(1) as being anticipated by Bernhardt is withdrawn in view of Applicants amendment.

6. Claims 2, 4-5 stand rejected under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt et al.

Claim Rejections - 35 USC § 112

7. The following is a quotation of 35 U.S.C. 112(b):

> (b) CONCLUSION.—The specification shall conclude with one or more claims particularly pointing out and distinctly claiming the subject matter which the inventor or a joint inventor regards as the invention.

The following is a quotation of 35 U.S.C. 112 (pre-AIA), second paragraph:

> The specification shall conclude with one or more claims particularly pointing out and distinctly claiming the subject matter which the applicant regards as his invention.

8. Claim 6 is rejected under 35 U.S.C. 112(b) or 35 U.S.C. 112 (pre-AIA), second paragraph, as being indefinite for failing to particularly point out and distinctly claim the subject matter which the inventor or a joint inventor (or for applications subject to pre-AIA 35 U.S.C. 112, the applicant), regards as the invention. Claim 6 recites "0.1% detection limit"; this renders the claim indefinite because it is unclear if the percentage is mole% or weight%. The Examiner construes this limitation as 0.1mole%.

Claim Rejections - 35 USC § 103

9. The text of those sections of Title 35, U.S. Code not included in this action can be found in a prior Office action.

10. Claims 1-7, 9-10 are rejected under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt (DE 3109309 (already of record)) in view of Merz III et al (US Patent Application 2013/028125).

11. Regarding claims 1-7, 9-10, Bernhardt teaches a composition comprising an organic tin compound in an organic solvent wherein the organic tin compound is a monoalkyl tin triethoxide (Claims 1-8). Bernhardt further teaches monoalkyl tin triethoxide $RSn(OR")_3$ or monoalkyl tin triamide $RSn(NR'_2)_3$ wherein R can be an alkyl or cyclohexyl (Pg. 11, Claims 1 & 4). Bernhardt further teaches $C_4H_9Sn(OEt)_3$ (Pg. 13). Bernhardt et al further teaches tetraalkyl tin compounds are produced using the so-called Grignard reagent, which is then reacted to form monoalkyltin chlorides and dialkyl tin chlorides wherein varying the reaction time and temperature can control the amount of each product. Monoalkyl tin triethoxide can then be formed by reacting monoalkyl tin trichloride with sodium ethoxide in absolute ethanol (Pages

10-12). However, Bernhardt fails to specifically disclose no more than 0.5 or 0.1 mole% of dialkyltin impurity compounds and a branched alkyl group.

In the same field of endeavor, Merz III et al teaches producing monoalkyltin trihalide with an overall yield of nearly 100% (which satisfies no more than 0.5 or 0.1mole% of dialkyl tin compounds) (Paragraphs 56-58).

With regard to no more than 0.5 or 0.1 mole% of dialkyltin compounds, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art before the effective filing date of the claimed invention to have provided a nearly 100% yield of monoalkyl tin trichloride in the method in Merz III et al into Bernhardt et al to produce a monoalkyl tin triethoxide with less than 0.5 or 0.1 mole% dialkyl tin compounds as Bernhardt et al teaches controlling the reaction to produce the intended amounts of product and because Merz III et al teaches having a monoalkyl tin compound at nearly 100% yields helps to avoid or minimize toxicity issues (Paragraph 3).

With regard to a branched alkyl group, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art before the effective filing date of the claimed invention to have substituted a branched alkyl group for the alkyl group in the compounds of Bernhardt because characteristics normally possessed by members of homologous series are principally the same, and vary but gradually from member to member; chemists knowing properties of one member of series would in general know what to expect in adjacent member, see *In re Henze*, 85 USPQ 261. Note that structurally similar compounds are generally expected to have similar properties. *In re Gvurik*, 596 F. 2d 1012,201 USPQ 552. Closely related homologues, analogs and isomers in chemistry may create a prima facie case of obviousness. *In re Dillon* USPQ 2d 1 897,1904 (Fed.

Cir. 1990); *In re Payne* 203 USPQ 245 (CCPA 1979); *In re Mills* 126 USPQ 5 13 (CCPA 1960); *In re Henze* 85 USPQ 261 (CCPA 1950); *In re Hass* 60 USPQ 544 (CCPA 1944).

12. Claim 8 is rejected under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt (DE 3109309 (already of record)) in view of Merz III et al (US Patent Application 2013/028125) as applied to claims 1-7, 9-10 above, and in further view of Minami et al (US Patent 6,517,901).

13. Regarding claim 8, Bernhardt in view of Merz III et al disclose the invention substantially as claimed. Bernhardt and Merz III et al fail to specifically disclose an alcohol solvent and the amount of the tin compound in the solvent.

In the same field of endeavor, Minami et al teaches a process for depositing a layer on a glass substrates comprising a dopant such as alkyltin alkoxides (Abstract, Col. 4, Lines 30-35) and a solvent such as ethanol or isopropanol (Col. 4, Lines 59-60).

With regard to the alcohol solvent, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art before the effective filing date of the claimed invention to have provided an alcohol solvent for the coating/film in Bernhardt in view of Merz III et al in order to form the coating/film solution. Simple substitution of one known solvent for another would only be obvious to the ordinary artisan for forming the coating solution/film.

With regard the amount of the compound in the solvent, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art before the effective filing date of the claimed invention have optimized the amount of compound in the solvent (coating composition) in order to control the amount of the compound in the substrate. Discovery of an optimum value of a result effective variable is ordinarily within the skill of the art. *In re Boesch* 617 F.2d 272, 205 USPQ 215 (CCPA

1980). Where general conditions of a claim are disclosed in the prior art it is not inventive to discover the optimum or workable ranges by routine experimentation. *In re Aller* 220 F.2d 454, 105 USPQ 233 (CCPA 1955).

14. Claims 1-6 are rejected under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Frenkel et al (US Patent Application 2017/0002180).

15. Regarding claims 1-6, Frenkel teaches a composition comprising at least one monooctyl tin compound (n-Oc)Sn(T)$_3$, wherein T is an alcoholate) having a purity greater than 85%, preferably up to 99wt% (Paragraphs 11, 22). Frenkel et al further teaches dioctyltin compounds in an amount less than 8wt% and in a range of 0.1 to 5 wt% (which overlaps the instantly claimed range). However, Frenkel et al fails to specifically disclose R is methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl or t-amyl, R' is methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl or t-amyl and less than 0.5/0.1mole% of dialkyl tin compounds.

With regard to R is methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl or t-amyl and R' is methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl or t-amyl, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art before the effective filing date of the claimed invention to have substituted R is methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl or t-amyl and R' is methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl or t-amyl for the monooctyltin alcoholates in Frenkel et al as teaches monooctyltin alcoholates (alkoxides) and different chain length alkyls and alcoholates are homologues and characteristics normally possessed by members of homologous series are principally the *same,* and vary but gradually from member to member; chemists knowing properties of one member of series would in general know what to expect in adjacent member, see In re *Henze, 85* USPQ 261. Note that

structurally similar compounds are generally expected to have similar properties. *In re Gvurik*, 596 F. 2d 1012,201 USPQ 552. Closely related homologues, analogs and isomers in chemistry may create a prima facie case of obviousness. *In re Dillon* USPQ 2d 1 897,1904 (Fed. Cir. 1990); *In re Payne* 203 USPQ 245 (CCPA 1979); *In re Mills 126* USPQ 5 13 (CCPA 1960); *In re Henze* 85 USPQ 261 (CCPA 1950); *In* re *Hass* 60 USPQ 544 (CCPA 1944).

With regard to less than 0.5/0.1mole% of dialkyl tin compounds, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art before the effective filing date of the claimed invention to have provided less than 0.5 or 0.1 mole% of dialkyl tin compounds in Frenkel et al as Frenkel et al teaches as low as 0.1 wt% of dioctyl tin compounds and this overlaps the instantly claimed range; a *prima facie* case of obviousness exists because the claimed ranges "overlap or lie inside ranges disclosed by the prior art", see *In re Wertheim,* 541 F.2d 257,191 USPQ 90 (CCPA 1976; *In re Woodruff;* 919 F.2d 1575,16USPQ2d 1934 (Fed. Cir. 1990). See MPEP 2144.05(I). For example, 99.9wt% monooctyl tin triethoxide and 0.1wt% dioctyl tin diethoxide would comprise about 0.08mole% dioctyl tin diethoxide and about 99.92mole% monooctyl tin triethoxide.

16. Claims 7-9 are rejected under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Frenkel et al (US Patent Application 2017/0002180) as applied to claims 1-6 above, and in further view of Tartarin et al (EP 2123659) and Minami et al (US Patent 6,517,901).

17. Regarding claims 7-9, Frenkel et al discloses the invention substantially as claimed. Frenkel et al teaches the features above. However, Frenkel et al fails to specifically disclose a

solution comprising the tin compound and an alcohol solvent and the amount of the tin compound in the solution.

In the same field of endeavor, Tartarin et al teaches monoalkyl tin compounds used in glass coating compositions and solutions (Abstract, Paragraphs 58, 73).

In the same field of endeavor, Minami et al teaches a process for depositing a layer on a glass substrates comprising a dopant such as alkyltin alkoxides (Abstract, Col. 4, Lines 30-35) and a solvent such as ethanol or isopropanol (Col. 4, Lines 59-60).

It would have been obvious to one of ordinary skill in the art to have provided a solution comprising the tin compound of Frenkel et al and an alcohol solvent in view of Tartarin et al and Minami et al in order to form a coating/film composition for coating glass substrates. The selection of a known material based on its suitability for its intended use supported a *prima facie* obviousness determination in *Sinclair & Carroll Co. v. Interchemical Corp.,* 325 U.S. 327, 65 USPQ 297 (1945). See MPEP 2144.07.

With regard the amount of the compound in the solvent, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art before the effective filing date of the claimed invention have optimized the amount of compound in the solvent (coating composition) in order to control the amount of the compound in the substrate. Discovery of an optimum value of a result effective variable is ordinarily within the skill of the art. *In re Boesch* 617 F.2d 272, 205 USPQ 215 (CCPA 1980). Where general conditions of a claim are disclosed in the prior art it is not inventive to discover the optimum or workable ranges by routine experimentation. *In re Aller* 220 F.2d 454, 105 USPQ 233 (CCPA 1955).

Response to Amendment

18. The declaration under 37 CFR 1.132 filed January 19, 2021 is insufficient to overcome the rejection of claims 1-10 based upon the obviousness rejections as set forth in the last Office action and above because: the experimental methods disclosed in the declaration in paragraph 8 are not comparable to the Bernhardt reference. Furthermore, new rejections have been applied above in regards to the impurity of the dialkyl tin compounds, as recited in the newly amended claims.

Response to Arguments

19. Applicant's arguments with respect to claims 1-10 have been considered but are moot because the new ground of rejection.

Conclusion

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to TANISHA DIGGS whose telephone number is (571)270-7730. The examiner can normally be reached on Monday, Tuesday and Friday, 9:00AM-5:30PM.

Examiner interviews are available via telephone, in-person, and video conferencing using a USPTO supplied web-based collaboration tool. To schedule an interview, applicant is encouraged to use the USPTO Automated Interview Request (AIR) at http://www.uspto.gov/interviewpractice.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Gwendolyn Blackwell can be reached on (571) 272-5772. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see https://ppair-my.uspto.gov/pair/PrivatePair. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/TANISHA DIGGS/
Primary Examiner, Art Unit 1761
June 4, 2021

Notice of References Cited	Application/Control No. 15/950,286	Applicant(s)/Patent Under Reexamination Edson et al.	
	Examiner TANISHA DIGGS	Art Unit 1761	Page 1 of 1

U.S. PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Name	CPC Classification	US Classification
*	A	US-6517901-B1	02-2003	Minami; Tsutomu	B05D7/24	427/226
*	B	US-20130281725-A1	10-2013	Merz, III; George J.	C07F7/2208	556/96
*	C	US-20170002180-A1	01-2017	Frenkel; Peter	C08K5/58	1/1
	D					
	E					
	F					
	G					
	H					
	I					
	J					
	K					
	L					
	M					

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Country	Name	CPC Classification
	N	EP-2123659-A1	11-2009	EP	TARTARIN ISABELLE	C07F7/226
	O					
	P					
	Q					
	R					
	S					
	T					

NON-PATENT DOCUMENTS

*		Include as applicable: Author, Title Date, Publisher, Edition or Volume, Pertinent Pages)
	U	
	V	
	W	
	X	

*A copy of this reference is not being furnished with this Office action. (See MPEP § 707.05(a).)
Dates in MM-YYYY format are publication dates. Classifications may be US or foreign.

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	Art Unit
	TANISHA DIGGS	1761

CPC - Searched*		
Symbol	Date	Examiner

CPC Combination Sets - Searched*		
Symbol	Date	Examiner

US Classification - Searched*			
Class	Subclass	Date	Examiner

* See search history printout included with this form or the SEARCH NOTES box below to determine the scope of the search.

Search Notes		
Search Notes	Date	Examiner
East Search in the following CPC subgroups: C07F7/2224,2232,2284	02/28/2020	TD
Inventor Name Search	02/28/2020	TD
STIC Search	02/28/2020	TD
Updated East Search	09/14/2020	TD
Updated East Search	06/05/2021	TD

Interference Search			
US Class/CPC Symbol	US Subclass/CPC Group	Date	Examiner

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/950,286	Edson et al.
	Examiner	**Art Unit**
	TANISHA DIGGS	1761

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

CLAIMS

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	09/17/2019	02/28/2020	09/14/2020	06/05/2021					
	1	÷	✓	✓	✓					
	2	÷	✓	✓	✓					
	3	÷	✓	✓	✓					
	4	÷	✓	✓	✓					
	5	÷	✓	✓	✓					
	6	÷	✓	✓	✓					
	7	÷	✓	✓	✓					
	8	÷	✓	✓	✓					
	9	÷	✓	✓	✓					
	10	÷	✓	✓	✓					
	11	÷	N	N	N					
	12	÷	N	N	-					
	13	÷	N	N	-					
	14	÷	N	N	-					
	15	÷	N	N	-					
	16	÷	N	N	-					

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 2 123 659 A1

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication:
25.11.2009 Bulletin 2009/48

(51) Int Cl.:
C07F 7/22 *(2006.01)* ***C08K 5/58*** *(2006.01)*

(21) Application number: **08103973.7**

(22) Date of filing: **15.05.2008**

(84) Designated Contracting States:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR
Designated Extension States:
AL BA MK RS

(71) Applicant: **ARKEMA FRANCE**
92700 Colombes (FR)

(72) Inventors:
- **Deelman, Berth Jan**
  4421 DW Kapelle (NL)
- **de Pater, Jeroen J.M**
  4461 CA Goes (NL)
- **Saman, Evert J.**
  2920 Kalmthout (BE)
- **Tartarin, Isabelle**
  69006 Lyon (FR)

(54) **High purity monoalkyltin compounds and uses thereof**

(57) The present invention relates to high purity monoalkyltin compounds, more specifically to alkyltin compound compositions containing monoalkyltin as major compound, and minor quantities of di- and/or trialkyltin compounds.

The present invention also relates to the preparation processes of such high purity monoalkyltin compounds, as well as to the uses of said monoalkyltin compounds as chlorine-containing polymer-stabilisers, glass coating chemicals and catalysts, as well as articles comprising at least one polymer matrix and a high purity monoalkyltin compound.

EP 2 123 659 A1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

Field of the invention

[0001] The present invention relates to high purity monoalkyltin compounds, more specifically to alkyltin compound compositions containing monoalkyltin as major compound, and minor quantities of di- and/or trialkyltin compounds.

[0002] The present invention also relates to the preparation processes of such high purity monoalkyltin compounds, as well as to the uses of said monoalkyltin compounds, such as chlorine-containing polymer-stabilisers, glass coating chemicals and catalysts, and the like.

Prior art and Technical problem

[0003] Tin-based stabilisers are widely known and used in chlorine-containing polymers and co-polymers, such as for example poly(vinyl chloride) (PVC) polymers and PVC-based copolymers. Such uses of tin-based stabilisers are for example described in the Kirk Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Edition, (1994), vol. 12, Heat Stabilisers, pp. 1071-1091.

[0004] These known tin-based stabilisers are used as mixtures of mono-alkyltin with di-alkyltin compounds. For example widely used tin-based compounds in PVC polymers and copolymers are mixtures of mono- and di-methyltin compounds, mono- and di-butyltin compounds or mono- and di-octyltin compounds, such as those sold under the name Thermolite® by Arkema.

[0005] However, tri-alkyltin compounds are known to be toxic compounds, and di-alkyltin compounds have recently been classified as toxic compounds. Toxicity of tin compounds is known to be linked to mono-, di- and tri-alkyl tin compound contents, particularly toxicity is increasing from mono-, to di- and to tri-alkyl tin compound contents. Therefore it is nowadays highly relevant to develop mono-alkyltin compounds, with low levels of di- and tri-alkyl tin compounds, in order to avoid toxicity issues.

[0006] Attempts to the production of high purity mono-alkyltin chlorides have been conducted, for example through redistribution of tetra-alkyltin and tri-alkyltin compounds with tin tetrachloride followed by fractional distillation: mono-alkyltin chlorides were obtained in relatively pure form but di-alkyltin chlorides were always co-produced in significant quantities rendering these routes less attractive from an industrial perspective.

[0007] Recently developed technology as disclosed in EP-A- 0 1 225 177 and EP-A-1 743 898 allows the more selective production of mono-alkyltin chlorides without producing significant amount of di- and tri-alkyltin species as by-products. These technologies provide access to high purity monoalkyltin compounds through relatively short purification procedures.

[0008] Therefore an objective of the present invention is to provide non-toxic or less toxic tin-based compounds or compositions for stabilising polymers, more specifically chlorine-containing polymers, e.g. PVC polymers and copolymers.

[0009] Another objective of the present invention is to provide high purity monoalkyltin compounds, i.e. compositions with a major content of monoalkyltin compound and minor contents, and preferably only traces of, and even more preferably no di- and tri-alkyltin compounds, for use as stabilisers for chlorine-containing polymers, especially PVC polymers, post-chlorinated PVC and copolymers thereof, as well as for uses as a catalyst, or in glass coating compositions.

Brief description of the invention

[0010] The inventors have now discovered that high purity monoalkyltin trihalides can be converted to other mono-alkyltin derivatives that are of interest for several existing applications. The technology developed thus provides high purity mono-alkyltin compounds on an industrial scale as more benign alternatives to currently applied mixtures of mono- and di-alkyltin compounds.

[0011] The inventors have also discovered that high purity mono-alkyltin compounds, when used for example as stabilisers for chlorine-containing polymers and copolymers, provide to said polymers and copolymers remarkable and unexpected stability properties, more specifically thermal properties, long term colorhold retention properties, transparency properties (specifically for polymer films of variable thickness), among others.

Detailed description of the invention

[0012] In a first aspect, the present invention relates to a composition comprising:

- from 85 wt% to 99.99 wt%, preferably from 90 wt% to 99.99 wt%, more preferably from 95 wt% to 99.99 wt%, still more preferably from 97 wt% to 99.99 wt% (limits included) of at least one monoalkyltin compound of formula RSn

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 643

$(T)_3$, in which R is linear, branched or cyclic C_1-C_{20} alkyl, preferably C_1-C_{10} alkyl, and T is a ligand;

- from 0.01 wt% to 10 wt%, preferably from 0.01 wt% to 1 wt%, more preferably from 0.01 wt% to 0.5 wt%, most preferably from 0.01 wt% to 0.1 wt%, of at least one di-alkyltin compound of formula $R_2Sn(T)_2$, in which R and T are as defined above;
- from 0.001 wt% to 5 wt%, preferably from 0.005 wt% to 1 wt%, more preferably from 0.01 wt% to 0.5 wt%, most preferably from 0.01 wt% to 0.1 wt%, of at least one tri-alkyltin compound of formula $R_3Sn(T)$, in which R and T are as defined above; and
- from 0 wt% to 5 wt%, more preferably from 0 wt% to 1 wt%, still more preferably from 0 wt% to 0.2 wt% of one or more impurities.

[0013] According to another aspect, the composition of the present invention comprises a weight ratio of (mono-alkyltin compound)/(di-alkyltin compound) of not less than 90/10, preferably of not less than 95/5, most preferably of not less than 97/3.

[0014] According to still another preferred aspect, the composition of the present invention comprises a weight ratio of (mono-alkyltin compound)/(tri-alkyltin compound) of not less than 99/1, preferably of not less than 99.5/0.5, more preferably of not less than 99.7/0.3.

[0015] Still according to another aspect, the composition of the present invention comprises an amount of tri-alkyltin compound(s) of less than 1 wt%, preferably of less than 0.5 wt%, most preferably the composition comprises traces, expressed as parts per million (ppm), and even parts per billion (ppb) of tri-alkyltin compound(s).

[0016] Impurities that may be found in the composition of the present invention are any and all impurities that may be found as residues (or traces) from the preparation process of the composition, such as ligand precursors, ligand precursor-hydrolysed by-products, tin halides, solvents, alkenes, alkyl halides, catalysts or catalyst components, decomposed catalysts or catalyst components, water, neutralization salts, and the like.

[0017] In the composition of the present invention, R is a linear, branched or cyclic alkyl radical having from 1 to 20, preferably from 1 to 10 carbon atoms, and preferably R is methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl. The R radical may also comprise one or more unsaturations in the form of double and/or triple bond(s), and in such cases R may be chosen from among propenyl, butenyl, butadienyl, pentenyl, octenyl, octadienyl, cyclohexenyl, phenyl, and the like.

[0018] According to a preferred embodiment, R is chosen from among ethyl, *n*-propyl, *iso*-propyl, *n*-butyl, *iso*-butyl, *n*-pentyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octyl, 2-ethylhexyl, *iso*-octyl, and decyl. More preferably R is methyl, *n*-butyl, 2-ethylhexyl, *n*-octyl, or n-decyl.

[0019] As regards the ligand T, it is any ligand known in the art, for example as disclosed in EP 0 010 008 or EP 0 501 780. More preferably, T is a ligand the precursor of which being H-T. H-T compounds may advantageously be chosen from among $H\text{-}SCH_2CH_2OH$, $H\text{-}SCH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$, $H\text{-}SCH_2COOR^1$, $H\text{-}SCH_2CH_2O\text{-}COR^2$, $H\text{-}SR^2$, H-OH, $H\text{-}OOCR^2$, and $H\text{-}OOCR^3\text{-}COOR^2$, wherein R^1 represents C_1-C_{12} alkyl, R^2 represents C_6-C_{18} alkyl, aryl or alkaryl, R^3 represents -CH=CH-; or $-CH^2\text{-}R^4\text{-}CH2\text{-}$, with R_4 representing C_2-C_6 alkylene.

[0020] According to a preferred embodiment, T is chosen from among thioglycolate esters, 2-ethylhexylthioglycolate esters, iso-octylthioglycolates, iso-butylthioglycolates, thioglycolate itself, hydroxyl, carboxylates, maleates, diketonates, alcoholates, more preferably T is 2-ethylhexylmercaptoacetate (EHMA).

[0021] In the formula $RSn(T)_3$, each T may be identical or different from the others. According to still a preferred embodiment, all three ligands T are identical.

[0022] Preferred compounds of formula $RSn(T)_3$ are RSn[tris(2-ethylhexylmercaptoacetate)], and among them the preferred ones are chosen from among monomethyltin[tris(2-ethylhexylmercaptoacetate)], mono-*n*-butyltin[tris(2-ethylhexylmercaptoacetate)], mono-*n*-octyl[tris(2-ethylhexylmercaptoacetate)], and mixtures thereof. Advantageously, the composition of the present invention comprises mono-*n*-octyl[tris(2-ethylhexylmercaptoacetate)] as major compound.

[0023] According to another aspect, the present invention relates to the process of preparation of the above-described tin-based compositions. High purity monoalkyltin-based compounds of formula $RSn(T)_3$, in which R and T are as defined above, are advantageously prepared from the corresponding monoalkyltin trihalides of formula $RSn(Hal)_3$, in which R is as defined above and Hal is chosen from chlorine, bromine and iodine.

[0024] Some monoalkyltin trihalide preparations are already known form the prior art, and among them may be cited distillation of monoalkyltin halides from thermal redistribution mixtures containing mono-, di- and tri-alkylhalides. However, on an industrial point of view, distillation is less preferred when co-produced di- and/or tri-alkyltin compounds are not desired, since extensive distillation fractionation is often necessary to yield mono-alkyltin compounds of high purity, and particularly with a weight ratio of (mono-alkyltin) to (di-alkyltin) compounds greater than 90/10, preferably greater than 95/5, more preferably greater than 97/3.

[0025] Catalytic platinum-catalysed redistribution of di-alkyltin dihalides with tin tetrachloride is one of the few general methods for the selective production of mono-alkyltin species from higher alkyltins, but tin(II) halide is however formed as a by-product in substantial amounts. The only other selective preparation process leading to monoalkyltin halides

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 644

involves palladium-catalysed hydrostannylation of 1-alkenes in the presence of tin(II) dihalide and hydrogen halide and is disclosed in patent application WO 07/006783.

[0026] Other known methods for the selective production of mono-alkyltin trihalides generally suffer from poor yields due to the use of harsh reaction conditions, are limited to $RSn(Hal)_3$ compounds, wherein R represents methyl or unsaturated hydrocarbyl, or use non-economical amounts of catalyst or alkylating agent (EP-A-1 225 177; S.H.L. Thoonen, J. Organomet. Chem., 689, (2004), 2145-2157).

[0027] Selectively produced mono-alkyltin trihalides have been found to be easily converted to mono-alkyltin compounds of formula $RSn(T)_3$ by reacting mono-alkyltin halides $RSn(Hal)_3$ with a compound of formula H-T in the presence of a suitable base. Alternatively compounds of formula $RSn(T)_3$ can be prepared by reaction of $RSn(Hal)_3$ to alkylstannoic acid RSn(O)OH using a hydroxide base, followed by contacting the alkylstannoic acid with a compound of formula H-T under elimination of water.

[0028] The present invention therefore provides a very easy, cost-effective and industrial process of preparation of the above-described and claimed composition, i.e. of mono-alkyltin compounds of high purity of formula $RSn(T)_3$, wherein R and T are as defined above, said process comprising:

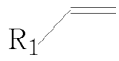
α) hydrostannylation of a 1-alkene to the corresponding mono-alkyltin trihalide $RSn(Hal)_3$ in the presence of a transition metal catalyst, tin(II) dihalide and hydrogen halide; and
β) converting the mono-alkyltin trihalide $RSn(Hal)_3$ to $RSn(T)_3$ by contacting the mono-alkyltin trihalide $RSn(Hal)_3$ with a compound of formula H-T in the presence of a suitable base or, alternatively, by reacting $RSn(Hal)_3$ to alkylstannoic acid RSn(O)OH using a hydroxide base followed by contacting the alkylstannoic acid with a compound of formula H-T under elimination of water.

[0029] More precisely, the process of preparation of mono-alkyltin compounds of high purity of formula $RSn(T)_3$, wherein R and T are as defined above, comprises the steps of:

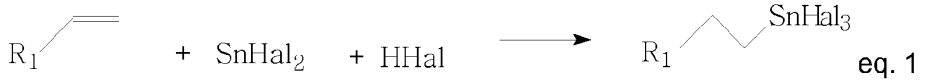
a) preparing a solution of stannous halide $SnHal_2$ in a solvent, together with a transition metal-based catalyst;
b) reacting the obtained solution with a molar excess (1.5 to 2 molar equivalents relative to the stannous halide) of the corresponding alkene or cycloalkene precursor of the R radical, at a temperature ranging between room temperature to 200°C, in the presence of hydrogen halide (H-Hal) and optionally metallic tin (Sn);
c) optionally removing the solvent of the reaction medium, for example stripping or vacuum-distillation of the solvent;
d) optionally filtering the crude reaction medium;
e) adding a 2- to 5-fold molar excess (relative to the obtained monoalkyltin trihalide) of H-T, and water, under stirring;
f) neutralising the reaction medium, for example with alkali or alkaline-earth hydroxide, e.g. sodium hydroxide;
g) separating the water layer from the organic layer; and
h) removing the solvent from the organic layer, and optionally filtering to recover $RSn(T)_3$ of high purity.

[0030] In a specific embodiment of the above process, Hal is chloride. This means that the stannous halide is $SnCl_2$ and hydrogen halide is HCl. Stannous bromide and stannous iodide may also be used.

[0031] As regards the alkene or cycloalkene precursor (sometimes called olefin) of the R radical, it can be described, by way of example, with the following formula :



and the reaction route as follows (eq 1):



eq. 1

in which R_1 is H or is defined as an alkyl (linear or branched or substituted), having from 1 to 18 carbon atoms.

[0032] The alkene, but also cycloalkene, has advantageously from 2 to 20 carbon atoms. In a specific embodiment the alkene also can be described as $R_1(R_2)C=C(R_3)(R_4)$ with R_1-R_4 being any alkyl group (branched or linear or substituted) or hydrogen, R_1, R_2, R_3 and/or R_4 being optionally linked to any of the other R groups, for example R_1 or R_2

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1
Entegris, EX1004, p. 645

being linked to R_3 or R_4, or R_1 being linked to R_2, and the number of carbon atoms in R_1-R_4 ranging from 0 to 18.

[0033] The olefin can contain functions and/or substituents. Advantageously this hydrocarbon has 4 to 8 carbon atoms. Especially 1-butene and 1-octene are relevant to produce industrially important organotins.

[0034] As regards stannous halide, it can be $SnHal_2$ or any precursor. Mention may be made, by way of examples, of $Sn/SnHal_4$ blends and HHal/Sn. The precursor also relates to $SnHal_2/Sn/SnHal_4$ blends. The stannous halide is preferably anhydrous but also their aqua complexes can be used. The stannous halide $SnHal_2$ can be produced *in situ*. According to a specific embodiment, $SnHal_2$ can be partly or totally replaced by an $Sn/SnHal_4$ blend (1/1 ratio) producing $SnHal_2$ *in situ*.

[0035] As regards the hydrogen halide, it can be the hydrogen halide itself as gas or solution in a solvent or any precursor or any blend thereof. The precursor can be $[HN(alkyl)_3]Hal$, another ammonium salt or other Lewis base adduct of hydrogen halide. When used as gas the hydrogen halide may be diluted with another gas. In a preferred embodiment of the invention the hydrogen halide can be HCl or $[HN(C_2H_5)_3]Cl$. In another preferred embodiment, Hal is chloride, the stannous halide is $SnCl_2$ and hydrogen halide is HCl.

[0036] As regards the catalyst, in its broadest form the catalyst is a transition metal-based catalyst, such as a palladium-based catalyst, supported or not, as commonly used in the art. Examples of such catalysts are widely described in WO 2007/006783. Preferably, the complex is $M(PPh_3)_4$, wherein M is chosen form among Pt, Pd and/or Ni, preferably M is Pd.

[0037] Support for the catalyst may be of any type known in the art and is preferably carbon.

[0038] As regards the solvent, in general organic, aprotic or even protic solvents are preferred, especially aromatic solvents, chloroaromatic solvents, alkanes, ethers and alcohols. In particular tetrahydrofuran (THF), ethanol and 1,2-dimethoxyethane (DME) are suitable solvents.

[0039] As regards the operating conditions and the proportions, the reaction is made continuously or in batch. The batch process is preferred. Temperature can be, by way of example, from ambient to 200°C. A range from 20°C to 130°C is advantageous, preferably from 20°C to the boiling point of the solvent.

[0040] As regards the pressure, no pressure is necessary except to maintain the alkene, when it has a low boiling point, and hydrogen halide in the reaction medium. However, to speed up the reaction higher pressures may be advantageous.

[0041] Preferred reaction times range from a few seconds to 48 hours. The molar ratio of olefin to $SnHal_2$ falls within the range 0.1/1 to 200/1, more advantageously 1/1 to 100/1. The molar ratio of HHal to $SnHal_2$ falls within the range 0.01/1 to 100/1.

[0042] The catalyst loading (molar percentage of M) based on the number of moles of $SnHal_2$ can be 0.001 to 5 %, more preferred 0.1 to 1.5%. Should a solvent be used, any proportion is convenient.

[0043] The reaction is carried out in any usual apparatus. The reaction can be checked by taking samples and conventional analysis. According to an embodiment, the monoalkyltin trihalides can be separated from the reaction medium by any means such as, by way of examples, distillation, solvent extraction, crystallisation, and the like.

[0044] For the compositions of the present invention comprising at least one monomethyltin compound, the monomethyltin trihalide may advantageously be prepared according to the process disclosed in EP-A-1 225 177.

[0045] The present invention also relates to the mono-alkyltin compounds, composition containing the same, as well as precursors thereof, as mentioned above, prepared starting from raw materials of renewable origin, i.e. starting from raw materials of nonfossil origin.

[0046] More precisely, by raw materials of renewable origin, one preferably understands the raw materials which include at least one carbon atom, preferably more than one, more preferably all carbon atoms, of renewable origin.

[0047] Compared to materials obtained from fossil raw materials, the compounds prepared from raw materials of renewable origin contain the isotope 14 of carbon (^{14}C). All carbon samples drawn from living organisms (animals or vegetables) are in fact a mixture of 3 isotopes: ^{12}C (accounting for approximately 98.892%), ^{13}C (approximately 1.108%) and ^{14}C (traces: approximately 1.2×10^{-12}%).

[0048] The $^{14}C/^{12}C$ ratio in living organisms is identical to that of the atmosphere. In the environment, ^{14}C exists in two dominating forms: mineral form, i.e. carbon dioxide (CO_2) and organic form, i.e. of carbon integrated in organic molecules.

[0049] In a living organism, the $^{14}C/^{12}C$ ratio is maintained constant by the metabolism because carbon is continuously exchanged with the environment. The proportion of ^{14}C being constant in the atmosphere, it is the same in the organism, as long as it is alive, since it absorbs ^{14}C as it absorbs ^{12}C. The proportion of ^{14}C and ^{12}C did not change significantly during last thousands of years and the average ratio of $^{14}C/^{12}C$ is equal to approximately 1.2×10^{-12}.

[0050] The ^{12}C isotope is stable, i.e. the number of atoms of ^{12}C in a given sample is constant in the course of time. The ^{14}C isotope is radioactive (each gram of carbon from a living organism contains sufficient ^{14}C isotope to give 13.6 disintegrations per minute) and the content of ^{14}C in a sample decreases during a period of time (T) according to the following equation:

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 646

$$n = no^{(-\underline{a}t)}$$

wherein

- no is the original number of ^{14}C atoms (at the time of death of the animal or plant),
- n is the number of ^{14}C atoms remaining after the time period t,
- $\underline{a}$ is the desintegration constant (or radioactive constant), related to the half-life.

[0051] The half-life (or period), is the duration at the end of which an unspecified number of radioactive cores or unstable particles of a given species, is reduced by two-fold by disintegration; the half-life $T_{1/2}$ is related to the disintegration constant $\underline{a}$ according to the formula $\underline{a}T_{1/2} = \ln 2$. The half-life of ^{14}C is approximately 5730 years.

[0052] Giventhe half-life ($T_{1/2}$) of the ^{14}C isotope, one considers that the content of ^{14}C is constant since the extraction of the raw materials of renewable origin until the preparation of the compounds, compositions and precursors thereof, and even until the end of their uses.

[0053] According to the present invention, mono-alkyltin compounds, composition containing the same, as well as precursors thereof, can easily be obtained, in whole or in part, from raw materials of renewable origin. For example, the alkyl group of the alkyltin compounds may be prepared starting from alkenes, or corresponding alcohols, of biological origin (e.g. extraction from living organisms, plants, wood, animals, fish, or extraction from sugars, enzymatic preparation, bacterial fermentation, and the like).

[0054] Thus, mono-alkyltin compounds, composition containing the same, as well as precursors thereof according to the present invention, when they are prepared entirely or partly starting from raw materials of renewable origin, are characterized by the fact that they contain a quantity of isotope 14 of carbon higher than that of the same compounds, compositions or precursors thereof prepared exclusively starting from raw materials of fossil origin.

[0055] At present, there are at least two different techniques for measurement of the content of ^{14}C in a sample:

- by spectrometry with liquid scintillation: this method consists in numbering the 'beta' (β) particles resulting from the disintegration of the ^{14}C isotope; the β-radiation resulting from a sample of known mass (a known number of atoms ^{12}C) is measured during a certain time; this 'radioactivity' is proportional to the number of ^{14}C atoms, which can therefore be determined; the ^{14}C isotope present in the sample emits β-radiation, which, in contact with a scintillating liquid (scintillator), give rise to photons; these photons have different energies (between 0 keV and 156 keV) and form what is named a spectrum of ^{14}C; according to alternatives of this method, the analysis is based either on the carbon dioxide produced beforehand by the carbonaceous sample in an appropriate absorbing solution, or on benzene after preliminary conversion of the carbonaceous sample into benzene;
- by mass spectrometry: the sample is turned to graphite or to gaseous carbon dioxide, analyzed in a mass spectrometer; this technique uses an accelerator and a mass spectrometer to separate the ^{14}C ions from the ^{12}C ions and thus to determine the ratio of the two isotopes.

[0056] All these methods aiming at measuring the content of ^{14}C in the alkyltin compounds, compositions containing them and precursors thereof, are described in the ASTM D 6866 standard (in particular ASTM D 6866 06 of January 2006) and in ASTM D 7026 standard (in particular ASTM D 7026-04). The measurement method preferentially used in the field of the present invention is the mass spectrometry method described in ASTM D 6866 06 standard ("Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectroscopy Analysis").

[0057] The alkyltin compounds, compositions containing them and precursors thereof prepared from at least one raw material of renewable origin are new and are therefore also part of the present invention. These compounds, compositions and precursosrs, are characterized by a ^{14}C content strictly greater than 0, more precisely a ratio $^{14}C/^{12}C$ strictly greater than 0 and lower or equal to approximately 1.2×10^{-12}, the value '0' indicating a compound which is exclusively obtained starting from carbon species of fossil origin, the value 1.2×10^{-12} indicating a alkyltin compounds, compositions and precursors thereof prepared exclusively from carbon species of renewable origin.

[0058] The invention also relates to the use of the claimed composition mainly comprising monoalkyltin-based compounds as stabilisers for chlorine-containing polymers, glass coating chemicals and catalysts, and the like.

[0059] As stabiliser for chlorine-containing polymers, the composition of the present invention is of particular interest when the mono-alkyltin compound as major component is $RSn(EHMA)_3$, wherein R is chosen from among methyl, *n*-butyl, *iso*-octyl and *n*-octyl, preferably wherein R is *n*-octyl, and EHMA is 2-ethylhexyl-mercaptoacetate.

[0060] As catalyst, the composition of the present invention is of particular interest when the mono-alkyltin compound as major component is mono-alkyltin oxide/hydroxide, i.e. the reaction product of mono-alkyltin trihalide with T-H, wherein T is OH.

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 647

[0061] More specifically the claimed composition is useful as a stabiliser for chlorine-containing polymers. As chlorine-containing polymers, mention may be made of:

- homopolymers and copolymers of vinyl chloride and of vinylidene chloride, vinyl resins comprising vinyl chloride units in their structure, such as copolymers of vinyl chloride, and vinyl esters of aliphatic acids, especially vinyl acetate, copolymers of vinyl chloride with esters of acrylic and methacrylic acid and with acrylonitrile, copolymers of vinyl chloride with diene compounds and unsaturated dicarboxylic acids or their anhydrides, such as copolymers of vinyl chloride with diethyl maleate, diethyl fumarate or maleic anhydride, post-chlorinated polymers and copolymers of vinyl chloride, copolymers of vinyl chloride and vinylidene chloride with unsaturated aldehydes, ketones and others, such as acrolein, crotonaldehyde, vinyl methyl ketone, vinyl methyl ether, vinyl isobutyl ether and the like; polymers of vinylidene chloride and its copolymers with vinyl chloride and other polymerizable compounds;
- polymers of vinyl chloroacetate and dichlorodivinyl ether; chlorinated polymers of vinyl carboxylate, such as vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, chlorinated polymeric esters of acrylic acid and of α-substituted acrylic acid, such as methacrylic acid, of nitriles, amides, alkyl esters such as acrylonitrile, (meth)acrylamide, methyl (meth) acrylate, butyl acrylate, ethyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate;
- polymers of vinyl aromatic derivatives, such as styrene, dichlorostyrene; chlorinated rubbers;
- chlorinated polymers of olefin, such as ethylene, propene, 1-butene, (2.2.1)bicyclo heptene-2, (2.2.1)bicyclo heptadiene-2,5;
- polymers and post-chlorinated polymers of chlorobutadiene and copolymers thereof with vinyl chloride, chlorinated natural and synthetic rubbers, and also mixtures of these polymers with one another or with other polymerizable compounds.

[0062] In the context of this invention, PVC also embraces copolymers with polymerizable compounds such as acrylonitrile, vinyl acetate or ABS, which can be suspension, bulk or emulsion polymers. Preference is given to PVC homopolymers and copolymers, optionally post-chlorinated, alone or in combination with polyacrylates.

[0063] Also included are graft polymers of PVC with EVA, ABS and MBS. Preferred substrates are also mixtures of the abovementioned homo- and copolymers, especially vinyl chloride homopolymers, with other thermoplastic and/or elastomeric polymers, especially blends with ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS1 PMA, PMMA, EPDM and polyactones.

[0064] These polymers (resins) can be thermoplastic and/or elastomeric. Examples of such components are compositions of (i) 20-80 parts by weight of a vinyl chloride homopolymer (PVC) and (ii) 80-20 parts by weight of at least one thermoplastic copolymer based on styrene and acrylonitrile, in particular from the group ABS, NBR, NAR, SAN and EVA. The abbreviations used for the copolymers are familiar to the person skilled in the art and have the following meanings: ABS: acrylonitrile-butadiene-styrene; SAN: styrene-acrylonitrile; NBR: acrylonitrile- butadiene; NAR: acrylonitrile-acrylate; EVA: ethylene-vinyl acetate.

[0065] Also suitable in particular are acrylate-based styrene-acrylonitrile copolymers (ASA). Preferred components in this context are polymer compositions comprising as components (i) and (ii) a mixture of 25-75% by weight PVC and 75-25% by weight of the abovementioned copolymers. Examples of such compositions are: 24-50% by weight PVC and 75-50% by weight copolymers of 40-75% by weight PVC and 60-25% by weight copolymers. Preferred copolymers are ABS, SAN and modified EVA, especially ABS, NBR, NAR and EVA are also particularly suitable.

[0066] It is possible for one or more of the abovementioned copolymers to be present. Particularly important components are compositions comprising (i) 100 parts by weight of PVC and (ii) 0-300 parts by weight of ABS and/or SAN-modified ABS and 0-80 parts by weight of the copolymers NBR, NAR and/or EVA, and especially EVA.

[0067] For stabilisation in the context of this invention, further suitable polymers are, in particular, recyclates of chlorine-containing polymers, these polymers being the polymers described in more detail above that have also undergone damage through processing, use or storage. PVC recyclate is particularly preferred. The recyclates may also include small amounts of extraneous substances, such as, for example, paper, pigments, adhesives, which are often difficult to remove. These extraneous substances may also arise from contact with various materials in the course of use or reprocessing, examples being residues of fuel, fractions of coating material, traces of metal and residues of initiator.

[0068] Preferably chlorine-containing polymers stabilised with the composition of the present invention are chosen from among polymers or mixtures of polymers chosen from among homopolymer vinyl halides such as polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, chlorinated polyvinyl chloride, post-chlorinated polyvinyl chloride and copolymers formed by the polymerisation of a vinyl halide monomer with up to 40% of a comonomer such as vinyl acetate, vinyl butyrate, vinylidene chloride, propylene, methylmethacrylate and the like.

[0069] The invention also includes chlorine-containing polymers containing other polymers such as chlorinated polyethylene; terpolymers of acrylonitrile, butadiene, styrene; terpolymers of methylmethacrylate, butadiene, styrene; polyacrylate resins; polymethylmethacylate resins and terpolymer of alkyl acrylate, methylmethacrylate, butadiene.

[0070] As hereinbefore described, known tin-based stabilisers are mixtures of mono- and di-alkyltin compounds, since

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 648

it is known that monoalkyltin species provide a very good early colour to chlorine-containing polymers and dialkyltin species confer a good long term stability (colorhold) to these polymers.

[0071] It has now surprisingly been found that the composition of the present invention comprising a very high monoalkyltin compound content, ensures both early colour and colour retention, in chlorine-containing polymers.

[0072] The content of the claimed composition within the chlorine-containing polymers (resin) may vary in great proportions and is generally comprised between about 0.01 parts by weight and 10 parts by weight, preferably between about 0.1 and 7, more preferably from about 0.1 to about 5 and still more preferably between 0.4 and 2.5, parts by weight for 100 parts by weight of polymer(s).

[0073] One or more stabilising composition(s) of the present invention may be added to polymers or copolymers according to any procedure known in the art, and, by way of non limiting examples: as an emulsion or dispersion (e.g. in the form of a paste-like mixture), as a dry mix in the course of the mixing of additional stabilisers and/or polymer mixtures and/or additives, by direct addition to the processing apparatus (e.g. calenders, mixers, compounders, extruders and the like), or as a solution or melt or as flakes or pellets in dust-free form as a one-pack product.

[0074] Preferably, the composition(s) of the present invention is(are) added to the chlorine-containing polymer(s) according to the dry-blending method.

[0075] One or more stabilising composition(s) of the present invention may be added to the chlorine-containing polymers alone or as a formulation together with one or more other co-stabilisers known in the art, especially PVC co-stabilisers, and/or one or more additive(s). Alternatively, the composition of the present invention, co-stabiliser(s) and/or additives may be added concomitantly or sequentially into the above defined chlorine-containing polymer(s).

[0076] Co-stabilisers which may be present within said formulation, or more generally within the chlorine-containing polymer(s) together with the composition of the present invention may be for example chosen from among epoxydised soy bean oil, dihydropyridine compounds such as those described in FR 2 429 806, EP 0 027 439 or WO 2002/092686, and especially dihydropyridine and polydihydropyridine derivatives, more especially dihydro-1,4-dimethyl-2,6-dicarbododecyloxy-3,5-pyridine (Stavinor® D507, Arkema, referred to as "DHP" in the following description) or thiodiethanol-bis-(5-methoxycarbonyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3-carboxylate (Synesal® M, Lagor), α-phenylindole, polyols, disaccharide alcohols, perchlorate compounds, glycidyl compounds, layered lattice compounds (hydrotalcite), zeolite compounds, phosphite compounds, β-diketones, β-ketoesters, mercaptocarboxylic esters, metal soaps, amino- and/or thiouracils, hydrazides, and the like and mixtures thereof.

[0077] Such co-stabilisers are well known to the skilled artisan and a detailed list of particularly advantageous co-stabilisers may be found in WO 2006/058789.

[0078] Examples of suitable polyols and disaccharide alcohols are pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, trimethylolethane, bistrimethylolpropane, inositol (cyclitols), polyvinyl alcohol, bis-trimethylolethane, trimethylolpropane, sorbitol (hexitols), maltitol, isomaltitol, cellobiitol, lactitol, lycasine, mannitol, lactose, leucrose, tris(hydroxyethyl) isocyanurate, tris(hydroxypropyl) isocyanurate, palatinitol, tetramethylol-cyclohexanol, tetramethylolcyclopentanol, tetramethylolcyclopyranol, xylitol, arabinitol (pentitols), tetritols, glycerol, diglycerol, polyglycerol, thiodiglycerol or 1-O-α-D-glycopyranosyl-D-mannitol dihydrate. Of these, preference is given to the disaccharide alcohols.

[0079] Mention may also be made of polyol syrups, such as sorbitol, mannitol and maltitol syrup. The polyols and/or disaccharide compounds can be employed in an amount of, for example, from 0.01 to 20, judiciously from 0.1 to 20 and, in particular, from 0.1 to 10 parts by weight per 100 parts by weight of chlorine-containing polymers and resins, such as PVC.

[0080] Examples of perchlorate compounds are those of formula $M(ClO_4)_n$, in which M is Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La or Ce. Depending on the valency of M, the index n is 1, 2 or 3. The perchlorate salts can be present as solutions or may be in the form of complexes with alcohols (polyols, cyclodextrins) or ether alcohols or ester alcohols. The ester alcohols also include the polyol partial esters. In the case of polyhydric alcohols or polyols, their dimers, trimers, oligomers and polymers are also suitable, such as di-, tri-, tetra- and polyglycols and also di-, tri- and tetrapentaerythritol or polyvinyl alcohol in various degrees of polymerisation.

[0081] Other suitable solvents are phosphate esters and also cyclic and acyclic carbonates. In this context, the perchlorate salts can be employed in various common forms of presentation; for example, as a salt or solution in water or an organic solvent as such, or adsorbed on a support material such as PVC, Ca silicate, zeolites or hydrotalcites, or bound by chemical reaction into a hydrotalcite or into another layered lattice compound. As polyol partial ethers, preference is given to glycerol monoethers and glycerol monothioethers.

Further embodiments are described in EP 0 394 547, EP 0 457 471 and WO 94/24200.

[0082] Perchlorates can be employed in an amount of, for example, from 0.001 to 5, judiciously from 0.01 to 3, and, with particular preference, from 0.01 to 2 parts by weight per 100 parts by weight of chlorine-containing polymers and resins, such as PVC.

[0083] Glycidyl compounds that may be used as co-stabilisers are preferably those containing a glycidyl group directly bonded to carbon, oxygen, nitrogen or sulphur atoms. Examples are:

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 649

- Glycidyl esters and β-methylglycidyl esters obtainable by reacting a compound having at least one carboxyl group in the molecule with epichlorohydrin or glyceroldichlorohydrin or β-methylepichlorohydrin, wherein the reaction advantageously takes place in the presence of bases.
  As compounds having at least one carboxyl group in the molecule, mention may be made of aliphatic carboxylic acids, such as glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic and sebacic acid or dimerised or trimerised linoleic acid, acrylic and methacrylic acid, caproic, caprylic, lauric, myristic, palmitic, stearic and pelargonic acid. Mention may also be made of cycloaliphatic carboxylic acids, such as, for example, cyclohexanecarboxylic, tetrahydrophthalic, 4-methyltetrahydrophthalic, hexahydrophthalic and 4-methylhexahydrophthalic acids.
  Aromatic carboxylic acids can also be used, examples being benzoic, phthalic, isophthalic, trimellitic and pyromellitic acid. It is likewise possible to make use of carboxyl-terminated adducts of, for example, trimellitic acid with polyols, such as glycerol or 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane.
  Other epoxide compounds which can be used in the context of this invention are given in EP 0 506 617.
- Glycidyl ethers or β-methyiglycidyl ethers obtainable by reacting a compound having at least one free alcoholic hydroxyl group and/or phenolic hydroxyl group with an appropriately substituted epichlorohydrin under alkaline conditions or in the presence of an acidic catalyst with subsequent alkali treatment. Ethers of this type are derived, for example, from acyclic alcohols, such as ethylene glycol, diethylene glycol and higher poly(oxyethylene) glycols, propane-1,2- diol, or poly(oxypropylene)glycols, propane-1,3-diol, butane-1,4-diol, poly(oxytetramethylene)glycols, pentane-1,5-diol, hexane-1,6-diol, hexane-2,4,6-triol, glycerol, 1,1,1-trimethylolpropane, bis(trimethylol)propane, pentaerythritol, sorbitol, and from polyepichlorohydrins, butanol, amyl alcohol, pentanol, and from monofunctional alcohols such as isooctanol, 2-ethylhexanol, isodecanol and also C_7-C_9-alkanol and C_9-C_{11}-alkanol mixtures. They are also derived, however, for example, from cycloaliphatic alcohols, such as 1,3- or 1,4-dihydroxycyclohexane, bis (4-hydroxycyclohexyl)methane, 2,2-bis-(4-hydroxycyclohexyl)propane or 1,1-bis(hydroxymethyl)cyclohex-3-ene, or they possess aromatic nuclei, such as N,N-bis(2-hydroxyethyl)aniline or p,p'-bis(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethane.
  The epoxide compounds can also be derived from mononuclear phenols, such as, for example, from phenol, resorcinol or hydroquinone; or, they are based on polynuclear phenols, such as, for example, on bis(4-hydroxyphenyl) methane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)-propane, on 4,4'-dihydroxydiphenyl sulphone or on condensates of phenols with formaldehyde obtained under acidic conditions, such as phenol novolacks. Examples of further possible terminal epoxides are: glycidyl-1-naphthyl ether, glycidyl 2-phenylphenyl ether, 2-biphenylyl glycidyl ether, N-(2,3-epoxypropyl)phthalimide and 2,3-epoxypropyl 4-methoxyphenyl ether.
- N-Glycidyl compounds obtainable by dehydrochlorination of the reaction products of epichlorohydrin with amines containing at least one amino hydrogen atom. These amines are, for example, aniline, N-methylaniline, toluidine, n-butylamine, bis(4-aminophenyl)methane, m-xylylenediamine or bis(4-methylaminophenyl)methane, and also N, N,O-triglycidyl-m-aminophenol or N,N,O-triglycidyl-p-aminophenol. However, the N-glycidyl compounds also include N,N'-di, N,N',N"-tri- and N,N',N",N"'-tetraglycidyl derivatives of cycloalkyleneureas, such as ethyleneurea or 1,3-propyleneurea and N,N'-diglycidyl derivatives of hydantoins, such as of 5,5-dimethylhydantoin or glycoluril and triglycidyl isocyanurate.
- S-Glycidyl compounds such as di-S-glycidyl derivatives derived from dithiols, such as ethane-1 ,2-dithiol or bis(4-mercaptomethylphenyl) ether, for example.
- Epoxy compounds are for example, (3'-4'-epoxy-6'-methylcyclohexyl)-methyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexanecarboxylate. Examples of suitable terminal epoxides are: a) liquid bisphenol A diglycidyl ethers, such as Araldit® GY 240, Araldit® GY 250, Araldit® GY 260, Araldit® GY 266, Araldit® GY 2600, Araldit® MY 790; b) solid bisphenol A diglycidyl ethers, such as Araldit® GT 6071, Araldit® GT 7071, Araldit® GT 7072, Araldit® GT 6063, Araldit® GT 7203, Araldit® GT 6064, Araldit® GT 7304, Araldit® GT 7004, Araldit® GT 6084, Araldit® GT 1999, Araldit® GT 7077, Araldit® GT 6097, Araldit® GT 7097, Araldit® GT 7008, Araldit® GT 6099, Araldit® GT 6608, Araldit® GT 6609, Araldit® GT 6610; c) liquid bisphenol F diglycidyl ethers, such as Araldit® GY 281, Araldit® PY 302, Araldit® PY 306; d) solid polyglycidyl ethers of tetraphenylethane, such as CG Epoxy Resin 0163;
  e) solid and liquid polyglycidyl ethers of phenol-formaldehyde novolack, such as EPN 1 138, EPN 1 139, GY 1180, PY 307; f) solid and liquid polyglycidyl ethers of o-cresol-formaldehyde novolack, such as ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, ECN 1299; g) liquid glycidyl ethers of alcohols, such as Shell Glycidyl ether 162, Araldit® DY 0390, Araldit® DY 0391; h) liquid glycidyl ethers of carboxylic acids, such as Shell Cardura® E terephthalic acid ester, trimellitic acid ester, Araldit® PY 284; i) solid heterocyclic epoxy resins (triglycidyl isocyanurate), such as Araldit® PT 810; j) liquid cycloaliphatic epoxy resins such as Araldit® CY 179; k) liquid N,N,O-triglycidyl ethers of p-aminophenol, such as Araldit® MY 0510; l) tetraglycidyl-4,4'-methylenebenzamine or N,N,N',N'-tetraglycidyldiaminophenylmethane, such as Araldit® MY 720, and Araldit® MY 721.
  Preference is given to the use of epoxy compounds having two functional groups. In principle, however, it is also possible to employ epoxy compounds having one, three or more functional groups. Use is made predominantly of epoxy compounds, especially diglycidyl compounds, having aromatic groups.

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1
Entegris, EX1004, p. 650

If desired, it is also possible to employ a mixture of different epoxy compounds. Particular preference is given as terminal epoxy compounds to diglycidyl ethers based on bisphenols, such as on 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A), bis(4-hydroxyphenyl)methane or mixtures of bis(ortho/para- hydroxyphenyl)methane (bisphenol F), for example.

The terminal epoxy compounds can be employed in an amount of preferably at least 0.1 part, for example from 0.1 to 50, judiciously from 1 to 30 and in particular, from 1 to 25 parts by weight, per 100 parts by weight of chlorine-containing polymers and resins, such as PVC.

[0084] Examples of hydrotalcites that may be used as co-stabilisers are compounds known to the person skilled in the art, for example, from DE 384 35 81, EP 0 062 813 and WO 1993/20135.

[0085] Compounds from the series of the hydrotalcites can be described by the following general formula:

$$M^{2+}_{1-x}\, M^{3+}_{x}\, (OH)_2\, (An^{b-})_{x/b}.dH_2O$$

wherein

M^{2+} represents one or more metals from the group Mg, Ca, Sr, Zn and Sn, M^{3+} represents Al or B,

An is an anion having the valency n,

b is a number from 1-2,

$0 < x < 0.5$

m is a number from 0-20 and

d is a number in the range from 0 to 300, preferably in the range from 0.5 to 30. Preferably An is OH^-, ClO_4^-, HCO_3^-, CH_3COO^-, $C_6H_5COO^-$, CO_3^{2-}, $(CHOHCOO)_2^{2-}$, $(C_H2COO)_2^{2-}$, $CH_3CHOHCOO^-$, HPO_3^- or HPO_4^{2-}.

[0086] Examples of hydrotalcites are $Al_2O_3 6MgO\ CO_2\ 12H_2O$ (i), $Mg_{4,5}\ Al_2\ (OH)_{13}CO_2\ 3.5H_2O$ (ii), $4MgO\ Al_2O_3\ CO_2\ 9H_2O$ (iii), $4MgO\ Al_2O_3\ CO_2\ 6H_2O$, ZnO $3MgO\ Al_2O_3\ CO_2$ 8-$9H_2O$ and ZnO $3MgO\ Al_2O_3\ CO_2$ 5-$6H_2O$. Very particular preference is given to types i, ii and iii.

[0087] Zeolite co-stabilisers may be all kinds of zeolites known in the art, such as those described by the following general formula :

$$M_{x/n}\, [(AlO_2)_X\, (SiO_2)_y]\ wH_2O$$

in which n is the charge of the cation M; M is an element from the first or second main group, such as Li, Na, K, Mg, Ca, Sr or Ba; y:x is a number from 0.8 to 15, preferably from 0.8 to 1.2; and w is a number from 0 to 300, preferably from 0.5 to 30. Examples of zeolites are sodium aluminosilicates of the following types: zeolite A, sodalite, zeolite Y, zeolite X, zeolite LSX; or the zeolites preparable by complete or partial replacement of the Na atoms by Li, K, Mg, Ca, Sr or Zn atoms.

[0088] Preferred zeolites are zeolite A, sodalite; zeolite Y, zeolite X; and those X zeolites having an Si/Al ratio of about 1 :1 called LSX for Low Silica X, or the zeolites preparable by complete or partial replacement of the Na atoms by Li, K, Mg, Ca, Sr, Ba or Zn atoms. The zeolites indicated can also be lower in water content, or anhydrous.

[0089] Further suitable zeolites are zeolite P, zeolite MAP or the zeolites preparable by complete or partial replacement of the Na atoms by Li, K and/or H atoms, such as zeolite K-F, zeolite D, as described for instance in Barrer et al., J. Chem. Soc., (1952), 1561-71, and in U.S. Pat. No. 2,950,952; also suitable are the following zeolites: K offretite, zeolite R, zeolite LZ-217, Ca-free zeolite LZ-218, zeolite T, zeolite LZ-220, zeolite L, zeolite LZ-211, zeolite LZ-212, zeolite O, zeolite LZ-217, zeolite LZ-219, zeolite Rho, zeolite LZ-214, zeolite ZK-19, zeolite W (K-M), zeolite ZK-5, zeolite Q. Particular preference is given to zeolite P grades of the above formula in which x is from 2 to 5 and y is from 3.5 to 10, and very particular preference is given to zeolite MAP of the standard formula in which x is 2 and y is from 3.5 to 10. In particular, the zeolite concerned is zeolite Na-P, i.e. M is Na. This zeolite generally occurs in the variants Na-P-1, Na-P-2 and Na-P-3, which differ in their cubic, tetragonal or orthorhombic structure (see R. M. Barrer, B. M. Munday, J. Chem. Soc. A, (1971), 2909-14). The above literature reference also describes the preparation of zeolite P-1 and P-2. According to that reference, Zeolite P-3 is very rare and is therefore of virtually no practical interest. The structure of the zeolite P-1 corresponds to the gismondite structure known from the abovementioned "Atlas of Zeolite Structures". In EP-A-0 384 070, a distinction is made between cubic (zeolite B or Pc) and tetragonal (zeolite P1) zeolites of the P type. Also mentioned therein are zeolites of the P type having Si:Al ratios below 1.07:1. These are zeolites having the designation MAP or MA-P, for "Maximum Aluminium P".

[0090] Depending on the preparation process, zeolite P may also include small fractions of other zeolites. Highly pure zeolite P has been described in WO 1994/26662. Within the scope of the invention, it is also possible to use those finely

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 651

divided, water-insoluble sodium aluminosilicates which have been precipitated and crystallised in the presence of water-soluble organic or inorganic dispersants. These can be introduced into the reaction mixture in any desired manner, prior to or during the precipitation and crystallization.

[0091] Very particular preference is given to Na zeolite A and Na zeolite P. The hydrotalcites and/or zeolites can be employed in amounts, for example, from 0.1 to 20, judiciously from 0.1 to 10 and, in particular, from 0.1 to 5 parts by weight per 100 parts by weight of chlorine-containing polymers and resins, such as PVC.

[0092] As examples of phosphites (phosphorous triesters), thiophosphites and thiophosphates, mention may be made of triphenyl phosphite, diphenyl alkyl phosphites, phenyl dialkyl phosphites, tris(nonylphenyl) phosphite, trilauryl phosphite, trioctadecyl phosphite, distearyl pentaerythritol diphosphite, tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl) phosphite, diisodecyl pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-*tert*-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite, bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenyl) pentaerythritol diphosphite, bisisodecyloxy-pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl) pentaerythritol diphosphite, bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite, tristearyl sorbitol triphosphite, bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyhl) methylphenyl) methyl phosphite, bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl) ethyl phosphite.

[0093] Particularly suitable are trioctyl, tridecyl, tridodecyl, tritetradecyl, tristearyl, trioleyl, triphenyl, tricresyl, tris- p-nonylphenyl or tricylcohexyl phosphite and, with particular preference, the aryl dialkyl and alkyl diaryl phosphites, examples being phenyl didecyl, 2,4-di-*tert*- butylphenyl didodecyl phosphite, 2,6-di-*tert*-butylphenyl didodecyl phosphite and the dialkyl and diaryl pentaerythritol diphosphites, such as distearyl pentaerythritol diphosphite, and also non-stoichiometric triaryl phosphites whose composition is, for example, $(H_{19}C_9\text{-}C_6H4)O_{1\text{-}5}P(OC_{12,13}\ H_{25,27})_{1.5}$ or $(H_8C_{17}\text{-}C_6H_4)O_2P(i\text{-}C_8H_{17}O)$ or $(H_{19}C_9\text{-}C_6H_4)O_{1.5}P(OC_{9,11}H_{19,23})_{1,5}$.

[0094] Preferred organic phosphites are distearyl pentaerythritol diphosphite, trisnonylphenyl phosphite and phenyl didecyl phosphite. Other suitable phosphites are phosphorous diesters (with abovementioned radicals) and phosphorous monoesters (with abovementioned radicals), possibly in the form of their alkali metal, alkaline earth metal, zinc or aluminium salts. It is also possible for these phosphorous esters to have been applied to an alumo salt compound; in this regard see also DE-A-403 18 18.

[0095] The organic phosphites can be employed in an amount of, for example, from 0.01 to 10, judiciously from 0.05 to 5 and, in particular, from 0.1 to 3 parts by weight per 100 parts by weight of chlorine-containing polymers and resins, such as PVC.

[0096] By thiophosphites and thiophosphates are meant compounds of the general type $(RS_3P$, $(RS_3P{=}O$ and $(RS)_3P{=}S$, respectively, as are described, for instance, in patents DE 2 809 492, EP 0 090 770 and EP 0 573 394. Examples of these compounds are trithiohexyl phosphite, trithio-octyl phosphite, trithiolauryl phosphite, trithiobenzyl phosphite, trithiophosphorous acid tris(carbo-*iso*-octyloxy)methyl ester, trithiophosphorous acid tris(carbotrimethyl-cyclohexyloxy)methyl ester, trithiophosphoric acid S,S,S-tris(carbo-*iso*-octyloxy)methyl ester, trithiophosphoric acid S,S,S-tris(carbo-2-ethylhexyloxy)-methyl ester, trithiophosphoric acid S,S,S-tris-1-(carbohexyloxy)ethyl ester, trithiophosphoric acid S,S,S-tris-1-(carbo-2-ethylhexyloxy)ethyl ester and trithiophosphoric acid S,S,S-tris-2-(carbo-2-ethylhexyloxy)ethyl ester.

[0097] Among the β-diketones and β-keto esters that may be used, mention may be made of 1,3-dicarbonyl compounds, which can be linear or cyclic dicarbonyl compounds. Preference is given to the use of dicarbonyl compounds of the following formulae: $R'_1COCHR'_2\text{-}COR'_3$ in which R'_1 is $C_1\text{-}C_{22}$-alkyl, $C_5\text{-}C_{10}$-hydroxyalkyl, $C_2\text{-}C_{18}$-alkenyl, phenyl, OH-, $C_1\text{-}C_4$-alkyl-, $C_1\text{-}C_4$-alkoxy- or halogen- substituted phenyl, $C_7\text{-}C_{10}$-phenylalkyl, $C_5\text{-}C_{12}$-cydoalkyl, $C_1\text{-}C_4$-alkylsubstituted $C_5\text{-}C_{12}$-cycloalkyl or a group $-R'_5\text{-}S\text{-}R'_6$ or $-R'_5\text{-}O\text{-}R'_6$, R'_2 is hydrogen, $C_1\text{-}C_8$-alkyl, $C_2\text{-}C_{12}$-alkenyl, phenyl, $C_7\text{-}C_{12}$-alkylphenyl, $C_7\text{-}C_{10}$-phenylalkyl or a group $-CO\text{-}R'_4$, R'_3 is as defined for R'_1 or is $C_1\text{-}C_{18}$-alkoxy, R'_4 is $C_1\text{-}C_4$-alkyl or phenyl, R'_5 is $C_1\text{-}C_{10}$-alkylene and R'_6 is $C_1\text{-}C_{12}$-alkyl, phenyl, $C_7\text{-}C_{18}$-alkylphenyl or $C_7\text{-}C_{10}$-phenylalkyl.

[0098] These include the hydroxyl-containing diketones of EP 0 346 279 and the oxa and thia diketones of EP 0 307 358, as well as the keto esters based on isocyanic acid of U.S. 4,339,383.

[0099] R'_1 and R'_3 as alkyl can in particular be $C_1\text{-}C_{18}$-alkyl, such as, for example methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, *n*-butyl, *tert*-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, decyl, dodecyl or octadecyl. R'_1 and R'_3 as hydroxyalkyl are in particular a group $-(CH_2)_n\text{-}OH$, in which n is 5, 6 or 7.

[0100] R'_1 and R'_3 as alkenyl can for example be vinyl, allyl, methallyl, 1-butenyl, 1-hexenyl or oleyl, preferably allyl. R'_1 and R'_3 as OH-, alkyl-, alkoxy- or halogen-substituted phenyl can for example be tolyl, xylyl, *tert*-butylphenyl, methoxyphenyl, ethoxyphenyl, hydroxyphenyl, chlorophenyl or dichlorophenyl. R'_1 and R'_3 as phenylalkyl are in particular benzyl. R'_2 and R'_3 as cycloalkyl or alkylcycloalkyl are, in particular, cyclohexyl or methylcyclohexyl. R'_2 as alkyl can in particular be $C_1\text{-}C_4$-alkyl. R'_2 as $C_2\text{-}C_{12}$-alkenyl can in particular be allyl. R'_2 as alkylphenyl can in particular be tolyl. R'_2 as phenylalkyl can in particular be benzyl.

[0101] Preferably, R'_2 is hydrogen. R'_3 as alkoxy can for example be methoxy, ethoxy, butoxy, hexyloxy, octyloxy, dodecyloxy, tridecyloxy, tetradecyloxy or octadecyloxy. R'_5 as $C_1\text{-}C_{10}$-alkylene is, in particular, $C_2\text{-}C_4$-alkylene. R'_6 as alkyl is, in particular, $C_4\text{-}C_{12}$-alkyl, such as, for example butyl, hexyl, octyl, decyl or dodecyl. R'_6 as alkylphenyl is in particular tolyl. R'_6 as phenylalkyl is in particular benzyl.

[0102] Examples of 1,3-dicarbonyl compounds of the above formula and their alkali metal, alkaline earth metal and

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 652

zinc chelates are acetylacetone, butanoylacetone, heptanoylacetone, sterolyacetone, palmitoylacetone, lauroylacetone, 7-*tert*-nonylthio-2,4-heptanedione, benzoylacetone, dibenzoylmethane, lauroylbenzoylmethane, palmitoylbenzoylmethane, stearoylbenzoylmethane, isooctylbenzoylmethane, 5-hydroxycapronyl-benzoylmethane, tribenzoylmethane, bis(4-methylbenzoyl)methane, benzoyl-p-chlorobenzoylmethane, bis(2-hydroxybenzoyl)methane, 4-methoxybenzoyl-benzoylmethane, bis(4-methoxybenzoyl)methane, 1-benzoyl-1-acetylnonane, benzoylacetylphenylmethane, stearoyl-4-methoxybenzoylmethane, bis(4-*tert*-butylbenzoyl)methane, benzoylformylmethane, benzoylphenylacetylmethane, biscyclohexanoylmethane, di-pivaloylmethane, 2-acetylcyclopentanone, 2-benzoylcyclopentanone, methyl, ethyl and allyl diacetoacetate, methyl and ethyl benzoyl-, propionyl- and butyrylacetoacetate, triacetylmethane, methyl, ethyl, hexyl, octyl, dodecyl or octadecyl acetoacetate, methyl, ethyl, butyl, 2-ethylhexyl, dodecyl or octadecyl benzoylacetate, and also C_1-C_{18}-alkyl propionylacetates and butyrylacetates; ethyl, propyl, butyl, hexyl or octyl stearoylacetate, and also polycyclic .beta.-keto esters, as described in EP 0 433 230, and dehydraacetic acid, and the zinc, magnesium or alkali metal salts thereof.

[0103] Preference is given to 1,3-diketo compounds of the above formula in which R'_1 is C_1-C_{18}-alkyl, phenyl, OH-, methyl- or methoxy-substituted phenyl, C_7-C_{10}-phenylalkyl or cyclohexyl, R'_2 is hydrogen and R'_3 is as defined for R'_1 The 1,3-diketo compounds can be employed in amount of, for example, from 0.01 to 10, judiciously from 0.01 to 3 and, in particular, from 0.01 to 2 parts by weight per 100 parts by weight of chlorine-containing polymers and resins, such as PVC C (post-chlorinated polyvinyl chloride).

[0104] Examples of mercaptocarboxylic esters includes esters of thioglycolic acid, thiomalic acid, mercaptopropionic acid, mercaptobenzoic acids and thiolactic acid, mercaptoethyl stearate and mercaptoethyl oleate, as are described in FR 2 459 816, EP 0 090 748, FR 2 552 440 and EP 0 365 483. The generic mercaptocarboxylic esters also embrace polyol esters and partial esters thereof, and also thioethers derived from them. These molecules may also be latent-mercaptides as described in EP 0 945 485.

[0105] Metal soaps for use as co-stabilisers in the present invention include , as examples, primarily metal carboxylates of preferably relatively long-chain carboxylic acids. Familiar examples are stearates and laurates, and also oleates and salts of shorter-chain alkanecarboxylic acids. Alkylbenzoic acids are also said to be included under metal soaps.

[0106] Metals that may be mentioned are Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce and rare earth metals. Use is often made of what are known as synergistic mixtures, such as barium/zinc, magnesium/zinc, calcium/zinc or calcium/magnesium/zinc stabilisers. The metal soaps can be employed individually or in mixtures. A review of common metal soaps is given in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A16 (1985), p. 361 sqq.). It is judicious to use organic metal soaps from the series of the aliphatic saturated C_2-C_{22} carboxylates, the aliphatic unsaturated C_3-C_{22} carboxylates, the aliphatic C_2-C_{22} carboxylates substituted by at least one OH group, the cyclic and bicyclic carboxylates having 5-22 carbon atoms, the unsubstituted benzenecarboxylates substituted by at least one OH group and/or by C_1-C_{16}-alkyl, the unsubstituted naphthalenecarboxylates substituted by at least one OH group and/or by C_1-C_{16}-alkyl, the phenyl-C_1-C_{16}-alkylcarboxylates, the naphthyl-C_1-C_{16}-alkylcarboxylates or the unsubstituted or C_1-C_{12}-alkyl-substituted phenolates, tallates and resinates.

[0107] Named examples which may be mentioned are the zinc, calcium, magnesium or barium salts of monovalent carboxylic acids such as acetic, propionic, butyric, valeric, hexanoic, enanthoic, octanoic, neodecanoic, 2-ethylhexanoic, pelargonic, decanoic, undecanoic, dodecanoic, tridecanoic, myristic, palmitic, isostearic, stearic, 12-hydroxystearic, behenic, benzoic, p-*tert*-butylbenzoic, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoic, toluic, dimethylbenzoic, ethylbenzoic, n-propylbenzoic, salicylic, p-*tert*-octylsalicyclic and sorbic acid; calcium, magnesium and zinc salts of the monoesters of divalent carboxylic acids such as oxalic, malonic, succinic, glutaric, adipic, fumaric, pentane-1,5-dicarboxylic, hexane-1,6-dicarboxylic, heptane-1,7-dicarboxylic, octane-1,8-dicarboxylic, phthalic, isophthalic, terephthalic and hydroxyphthalic acid; and of the di- or triesters of tri- or tetra-valent carboxylic acids such as hemimellitic, trimellitic, pyromellitic and citric acid.

[0108] Preference is given to calcium, magnesium and zinc carboxylates of carboxylic acids having 7 to 18 carbon atoms (metal soaps in the narrow sense), such as, for example, benzoates or alkanoates, preferably stearate, oleate, laurate, palmitate, behenate, hydroxystearates, dihydroxystearates or 2-ethylhexanoate. Particular preference is given to stearate, oleate and p-*tert*-butylbenzoate. Overbased carboxylates, such as overbased zinc octoate, are also preferred. Preference is likewise given to overbased calcium soaps. If desired, it is also possible to employ a mixture of carboxylates of different structures. Preference is given to compositions, as described, comprising an organozoic and/or organocalcium compound.

[0109] In addition to the compounds mentioned, organoaluminum compounds are also suitable, as are compounds analogous to those mentioned above, especially aluminium tristearate, aluminium distearate and aluminium monostearate, and also aluminium acetate and basic derivatives derived therefrom. Further information on the aluminium compounds, which can be used and are preferred is given in US 4,060,512 and US 3,243,394.

[0110] Also suitable in addition to the compounds already mentioned are organic rare earth compounds, especially compounds analogous to those mentioned above. The term rare earth compound means especially compounds of the elements cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium,

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 653

thulium, ytterbium, lutetium, lanthanum and yttrium; mixtures, especially with cerium, being preferred. Further preferred rare earth compounds can be found in EP 0 108 023.

[0111] It is possible if desired to employ a mixture of zinc, alkali metal, alkaline earth metal, aluminium, cerium, lanthanum or lanthanoid compounds of different structure. It is also possible for organozinc, organoaluminum, organocerium, organo-alkali metal, organo-alkaline earth metal, organolanthanum or organolanthanoid compounds to be coated on an alumo salt compound; in this regard see also DE 403 18 18.

[0112] The metal soaps and/or mixtures thereof can be employed in an amount of, for example, from 0.001 to 10 parts by weight, judiciously from 0.01 to 8 parts and, with particular preference, from 0.05 to 5 parts by weight per 100 parts by weight of chlorine-containing polymers and resins, such as PVC. The same applies to the further metal stabilisers.

[0113] As regards further metal stabilisers, mention may be made of the organometallic stabilisers and in particular of the organotin stabilisers. These can be the carboxylates, maleates, mercaptides and sulphides, in particular. Examples of suitable compounds are described in US 4,743,640, US 2,567,651, US 2,598,936, US 2,567,652, US 6,174,941, US 5,925,696, US 6,156,830, US 6,084,013, US 6,194,494, US 4,105,627, US 4,352,903, DE 2,427,853.

[0114] Further customary additives can also optionally be added in addition to the composition of the present invention in chlorine-containing polymers. As these additives, mention may be made of stabilisers, auxiliaries and processing aids, examples being alkali metal compounds and alkaline earth metal compounds, lubricants, plasticisers, pigments, fillers, epoxidized fatty acid esters, antioxidants, UV absorbers and light stabilisers, optical brighteners, impact modifiers and processing aids, gelling agents, antistats, biocides, metal passivators, flame retardants, blowing agents, anti-fog agents, compatibilisers and anti plate-out agents, and the like, as well as mixtures thereof. Such additives are commonly known in the art, and disclosed, for example in "Handbook of PVC Formulating" by E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, (1993).

[0115] Examples of such additives are as follows:

- Fillers and reinforcing agents are, for example, calcium carbonate, dolomite, wollastonite, magnesium oxide, magnesium hydroxide, silicates, china clay, talc, glass fibres, glass beads, wood flour, mica, metal oxides, or metal hydroxides, carbon black, graphite, rock flour, heavy spar, glass fibres, talc, kaolin and chalk. The fillers can be employed in an amount of for example, from 5 to 80, judiciously from 10 to 40 and, in particular, from 10 to 20 parts by weight per 100 parts by weight of chlorine-containing polymers and resins, such as PVC.
- Alkali metal and alkaline earth metal compounds. By these are meant principally the carboxylates of the above-described metal soaps, but also corresponding oxides and/or hydroxides or carbonates. Also suitable are mixtures thereof with organic acids. Examples are LiOH, NaOH, KOH, CaO, $Ca(OH)_2$, MgO, $Mg(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $CaCO_3$ (also basic carbonates, such as magnesia alba and hutite), and also Na and K salts of fatty acids. In the case of alkaline earth metal and Zn carboxylates it is also possible to employ their adducts with MO or $M(OH)_2$ (M = Ca, Mg, Sr or Zn), known as "overbased" compounds. In addition to the stabiliser combination of the invention it is preferred to employ alkali metal carboxylates, alkaline earth metal carboxylates and/or aluminium carboxylates.
- Lubricants, examples of which are montan wax, fatty acid esters, PE waxes, amide waxes, chlorinated paraffins, glycerol esters or alkaline earth metal soaps. Lubricants which can be used are also described in "Kunststoffadditive", R. Gachter; H. Muller, Carl Hanser Verlag, 3rd Ed., (1989), pages 478-488. Mention may also be made of fatty ketones (as described in DE 42 04 887) and of silicone-based lubricants (as described in EP 0 225 261) or combinations thereof, as set out in EP 0 259 783.
  Calcium stearate is preferred. The lubricants can also be applied to an alumo salt compound; in this regard see also DE 403 18 18.
- Plasticisers, and examples of suitable organic plasticisers are those from the following groups: A) Phthalates: examples of such plasticisers are dimethyl, diethyl, dibutyl, dihexyl, di-2-ethylhexyl, di-n-octyl, di-*iso*-octyl, di-*iso*-nonyl, di-*iso*-decyl, di-*iso*-tridecyl, dicyclohexyl, dimethylcyclohexyl, dimethylglycol, dibutylglycol, benzyl butyl and diphenyl phthalates, and also mixtures of phthalates, such as C_7-C_9- and C_9-C_{11}-alkyl phthalates obtained from predominantly linear alcohols, C_6-C_{10}-n-alkyl phthalates and C_8-C_{10}-n-alkyl phthalates. Of these preference is given to dibutyl, dihexyl, di-2-ethylhexyl, di-n-octyl, di-*iso*-octyl, di-*iso*-nonyl, di-*iso*-decyl, di-*iso*-tridecyl and benzyl butyl phthalate, and the stated mixtures of alkyl phthalates. Particular preference is given to di-2-ethylhexyl,di-isononyl and di-*iso*-decyl phthalate, which are also known by the common abbreviations DOP (dioctyl phthalate, di-2-ethylhexyl phthalate), DINP (di-*iso*-nonyl phthalate) and DIDP (diisodecyl phthalate); B) Esters of aliphatic dicarboxylic acids, especially esters of adipic, azelaic and sebacic acid: examples of such plasticisers are di-2-ethylhexyl adipate, diisooctyl adipate (mixture), di-*iso*-nonyl adipate (mixture), diisodecyl adipate (mixture), benzyl butyl adipate, benzyl octyl adipate, di-2-ethylhexyl azelate, di-2-ethylhexyl sebaceate and diisodecyl sebaceate (mixture), di-2-ethylhexyl adipate and di-*iso*-octyl adipate being preferred; C) Trimellitates, examples being tri-2-ethylhexyl trimellitate, tri-*iso*-decyl trimellitate (mixture), tri-*iso*-tridecyl trimellitate, tri-*iso*-octyl trimellitate (mixture) and also tri-C_6-C_8-alkyl, tri-C_6-C_{10}-alkyl, tri-C_7-C_9-alkyl- and tri-C_9-C_{11}-alkyl trimellitates. The latter trimellitates are formed by esterification of trimellitic acid with the corresponding alkanol mixtures. Preferred trimellitates are tri-2-ethylhexyl trimellitate and

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 654

the abovementioned trimellitates from alkanol mixtures. Customary abbreviations are TOTM (trioctyl trimellitate, tri-2-ethylhexyl trimellitate), TIDTM (tri-*iso*-decyl trimellitate) and TITDTM (tri-*iso*-tridecyl trimellitate); D) Epoxy plasticisers: these are primarily epoxidized unsaturated fatty acids, such as epoxidized soybean oil; E) Polymer plasticisers: a definition of these plasticisers and examples of them are given in "Kunststoffadditive", R. Gachter; H. Muller, Carl Hanser Verlag, 3rd ed., (1989), section 5.9.6, pages 412-415, and also in "PVC Technology", W. V. Titow, 4th ed., Elsevier Publ., (1984), pages 165-170. The most common starting materials for preparing the polyester plasticisers are dicarboxylic acids, such as adipic, phthalic, azelaic and sebacic acids; diols, such as 1,2-propanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, *neo*-pentyl glycol and diethylene glycol; F) Phosphoric esters: a definition of these esters is given in the abovementioned "Taschenbuch der Kunststoffadditive" section 5.9.5, pp. 408-412. Examples of such phosphoric esters are tributyl phosphate, tri-2-ethylbutyl phosphate, tri-2-ethylhexyl phosphate, trichloroethyl phosphate, 2-ethylhexyl diphenyl phosphate, cresyl diphenyl phosphate; triphenyl phosphate, tricresyl phosphate and trixylenyl phosphate. Preference is given to tri-2-ethylhexyl phosphate and to Reofos(R) 50 and 95 (Ciba Spezialitatenchemie); G) Chlorinated hydrocarbons (paraffins); H) Hydrocarbons; I) Monoesters, e.g., butyl oleate, phenoxyethyl oleate, tetrahydrofurfuryl oleate and alkylsulphonic esters; J) Glycol esters, e.g., diglycol benzoates. Definitions and examples of plasticizers of groups G) to J) are given in the following handbooks: "Kunststoffadditive", R. Gachter/H. Muller, Carl Hanser Verlag, 3rd ed., 1989, section 5.9.14.2, pp. 422-425, (group G), and section 5.9.14.1 , p. 422, (group H). <11>PVC Technology", W. V. Titow, 4th ed., Elsevier Publishers, 1984, section 6.10.2, pages 171-173, (group G), section 6.10.5 page 174, (group H), section 6.10.3, page 173, (group I) and section 6.10.4, pages 173-174 (group J). It is also possible to use mixtures of different plasticizers. The plasticizers can be employed in an amount of, for example, from 5 to 20 parts by weight, judiciously from 10 to 20 parts by weight, per 100 parts by weight of chlorine-containing polymers and resins, such as PVC. Rigid or semi rigid PVC contains preferably up to 10%, with particular preference up to 5% of plasticiser, or no plasticiser.

[0116] As other additives, pigments may be used, suitable substrates of which are known to the person skilled in the art. Examples of inorganic pigments are TiO_2, zirconium oxide-based pigments, $BaSO_4$, zinc oxide (zinc white) and lithopones (zinc sulphide/barium sulphate), carbon black, carbon black/titanium dioxide mixtures, iron oxide pigments, Sb_2O_3, (Ti, Ba, Sb)O_2, Cr_2O_3, spinels, such as cobalt blue and cobalt green, Cd(S, Se), ultramarine blue. Organic pigments are, for example, azo pigments, phthalocyanine pigments, quinacridone pigments, perylene pigments, diketopyrrolopyrrole pigments and anthraquinone pigments. Preference is also given to TiO_2 in micronised form.

[0117] Epoxidized fatty acid esters and other epoxy compounds may also be used as additives to the chlorine-containing polymers together with the stabilising composition of the invention. Particularly suitable such esters are those of fatty acids from natural sources (fatty acid glycerides), such as soybean oil or rapeseed oil. It is, however, also possible to employ synthetic products such as epoxidized butyl oleate. Epoxidized polybutadiene and polyisoprene can also be used, as they are or in partially hydroxylated form, or else homo- or copolymeric glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate can be used. These epoxy compounds can also have been applied to an alumo salt compound; in this regard see also DE 031 818.

[0118] Customary antioxidants may also be used as additives, alone or in combination. Examples of suitable antioxidants are alkylated monophenols, for example, 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol, 2-*tert*-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-ethylphenol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-*iso*-butylphenol, 2,6-di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α-methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-tricyclohexylphenol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-dinonyl-4-methylphenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)phenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylheptadex-1'-yl)phenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol, octylphenol, nonylphenol, dodecylphenol and mixtures thereof.

[0119] Other examples are alkylthiomethylphenols, such as 2,4-dioctyl-thiomethyl-6-*tert*-butylphenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-dioctyl-thiomethyl-6-ethylphenol, and 2,6-didodecylthiomethyl-4-nonylphenol; alkylated hydroquinones, such as 2,6-di-*tert*-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-amylhydroquinone, 2,6-diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl stearate, bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl) adipate; hydroxylated thiodiphenyl ethers, such as 2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol), 2,2'-thiobis(4-octylphenol), 4,4'-thiobis (6-*tert*-butyl-3-methylphenol), 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-2-methylphenol), 4,4'-thiobis-(3,6-di-*sec*-amylphenol)-4,4'-bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulphide; alkylidenebisphenols, such as 2,2'-methylenebis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol), 2,2'-methylenebis(6-*tert*-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-methylene bis-[4-methyl-6-(α-methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-cyclohexyl phenol), 2,2'-methylenebis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-methylene-bis-(4,6-di-*tert*-butylphenol), 2,2'-ethylidenebis(4,6-di-*tert*-butylphenol), 2,2'-ethy-lidenebis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-methylenebis[6-(α-methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-methylenebis[6-(α,α-dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-methylene bis(2,6-di-*tert*-butylphenol), 4,4'-methylene bis-(6-*tert*-butyl-2-methylphenol), 1,1-bis-(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butane, 2,6-bis-(3-*tert*-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-tris-(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)butane, 1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutane, ethylene

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 655

glycol bis[3,3-bis-(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrate], bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)dicyclopentadiene, bis[2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-*tert*-butyl-4-methylphenyl]terephthalate, 1,1-bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butane, 2,2-bis-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis-(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutane, 1,1,5,5-tetra-(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentane; benzyl compounds, such as 3,5,3',5'-tetra-*tert*-butyl-4,4'-dihydroxy-dibenzyl ether, octadecyl 4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetate, tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, bis(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalate, bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl) sulphide, isooctyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetate; hydroxybenzylated malonates, for example, di-octadecyl 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate, dioactadecyl 2-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonate, di-dodecyl mercapto-ethyl-2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate, di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonate; aromatic hydroxybenzyl compounds, for example, 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzene, 1,4-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol; triazine compounds, such as 2,4-bisoctylmercapto-6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate, 1,3,5-tris-(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl) isocyanurate, 2,4,6-tris-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate; phosphates and phosphonites, for example, dimethyl-2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, diethyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, dioctadecyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, dioctadecyl-5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonate, calcium salt of monoethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, tetrakis-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-4,4'-biphenylenediphosphonite, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12*H*-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12-methyl-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine; acylaminophenols, such as 4-hydroxylauranilide, 4-hydroxystearanilide, octyl N-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamate; esters of β-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionic acid with mono- or polyhydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propane diol, *neo*-pentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, dipentaerythritol, tris(hydroxyethyl) isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxalamide, 3-thia-undecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, ditrimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane ; esters of β-(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionic acid with mono- or polyhydric alcohols, for example, with methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol *neo*-pentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxy)ethyl isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxalamide, 3-thia-undecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane; esters of β-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid with mono- or polyhydric alcohols, for example, with methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pantaerythritol, tris(hydroxy)ethyl isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxalamide, 3-thia-undecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane; esters of 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylacetic acid with mono- or polyhydric alcohols, for example, with methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxy)ethyl isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxalamide, 3-thia-undecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane; amides of β-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid, such as, for example, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylenediamine, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylenediamine, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazine; vitamin E (tocopherol) and derivatives.

[0120] As antioxidants, preference is given to 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, esters of 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylpropionic acid with octanol, octadecanol or pentaerythritol or tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl) phosphite. It is also possible, if desired, to employ a mixture of antioxidants of different structures.

[0121] The antioxidants can be employed in an amount of, for example, from 0.01 to 10 parts by weight judiciously from 0.1 to 10 parts by weight and in particular, from 0.1 to 5 parts by weight per 100 parts by weight of PVC.

[0122] Other additives may be UV absorbers and light stabilisers, examples of which are 2-(2'-hydroxyphenyl)benzotriazoles, such as, for example 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-(5'-*tert*-butyl-2-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-sec-butyl-5'-*tert*-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxyphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzothiazole, 2-(3',5'-bis(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzothiazole, mixtures of 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl, O-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotri-azole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 656

5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole and 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenylbenzotriazole, 2,2'-methylenebis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; the transesterification product of 2-[3'-*tert*-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-benzotriazole with polyethylene glycol 300; where R = 3'-*tert*-butyl-4'-hydroxy-5'-2*H*-benzotriazol-2-yl-phenyl; 2-hydroxybenzophenones, for example the 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-octyloxy-, 4-decyloxy, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy-, 2'-4,4'-dimethoxy-derivatives; esters of substituted or unsubstituted benzoic acids, for example 4-*tert*-butylphenyl salicylate, phenyl salicylate, octylphenyl salicylate, dibenzoylresorcinol, bis(4-*tert*-butylbenzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 2,4-di-*tert*-butylphenyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate, hexadecyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate, octadecyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate, 2-methyl-4,6-di-*tert*-butylphenyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-benzoate; acrylates, for example ethyl-α-cyano-β,β-diphenylacrylate or isooctyl-ethyl-α-cyano-β,β-diphenylacrylate, methyl-α-carbomethoxycinnamate, methyl-α-cyano-β-methyl-para-methoxycinnamate or butylα-cyano-β-methyl-*para*-methoxycinnamate, methyl-α-carbomethoxy-*para*-methoxycinnamate, N-(β-carbomethoxy-cyanovinyl)-2-methylindoline; nickel compounds, for example nickel complexes of 2,2'-thiobis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], such as the 1:1 or 1:2 complex, with or without additional ligands such as n-butylamine, triethanolamine or N-cyclohexyldiethanolamine, nickel dibutyldithiocarbamate, nickel salts of monoalkyl esters such as the methyl or ethyl ester, of 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylphosphonic acid, nickel complexes of ketoximes, such as of 2-hydroxy-4-methylphenylundecylketoxime, nickel complexes of 1-phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, with or without additional ligands; oxalamides, for example 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-*tert*-butyl-oxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-*tert*-butyloxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyl-oxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxalamide, 2-ethoxy-5-*tert*-butyl-2'-ethyloxy-anilide and its mixture with 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-*tert*-butyl-oxanilide, mixtures of *ortho*- and *para*-methoxy and of *ortho*- and *para*-ethoxy-di-substituted oxanilides; 2-(2-hydroxyphenyl)-1,3,5-triazines, for example 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine; sterically hindered amines, for example bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl) sebaceate, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinate, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebaceate, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebaceate, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl) n-butyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylmalonate; the condensate of 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid, linear or cyclic condensates of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-*tert*-octyl-amino-2,6-dichloro-1,3,5-s-triazine, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetate, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetraoate, 1,1'-(1,2-ethanediyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl), 2-n-butyl-2(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl)malonate, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebaceate, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinate, linear or cyclic condensates of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine; the condensate of 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane, the condensate of 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidone-2,5-dione, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dione, mixtures of 4-hexadecyloxy- and 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine; the condensate of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamine and A-cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, the condensate of 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, and also 4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, 2-undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]decane; 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyloxycarbonyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethene, N,N'-bisformyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine, the diester of A-methoxymethylenemalonic acid with 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-hydroxypiperidine, poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxane; the reaction product of maleic anhydride-α-olefin copolymer and 2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidine or 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-aminopiperidine.

[0123] Still as additives, mention may be made of blowing agents, examples thereof being organic azo and hydrazo compounds, tetrazoles, oxazines, isatoic anhydride, and also sodium carbonate and sodium bicarbonate. Preference is given to azodicarboxamide and sodium bicarbonate and mixtures thereof.

[0124] Still other additives may be used in the context of the present invention, and among them, mention may be made of impact modifiers, thermal modifiers, processing aids, gelling agents, antistatic agents, biocides, fungicides,

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 657

metal passivators, optical brighteners, flame retardants, antifogging agents and compatibilisers, which are described in "Kunststoffadditive", R. Gachter ; H. Muller, Carl Hanser Verlag, 3rd ed., 1989, and in the "Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating" E. J. Wickson, J. Wiley & Sons, 1993, and in "Plastics Additives" G. Pritchard, Chapman & Hall, London, 1st ed., 1998. Impact modifiers are also described in detail in "Impact Modifiers for PVC", J. T. Lutz/D. L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

[0125] The compositions of the present invention can also contain other stabilisers such as amino-uracils and particularly 6-aminouracils disclosed for instance in US 6,174,941 B1 and/or thiouracils and particularly 4-amino-6-hydroxy-2-mercapto-pyrimidine.

[0126] Hydrazides and hydrazide systems may also be used as additives. Preferred hydrazides are selected among one or more hydrazides compounds of formula R^{11}-CO-NH-R^{12}, in which

* R^{11} is chosen from among:

  C_1-C_{30} linear or branched alkyl and C_2-C_{30} mono- or poly-unsaturated hydrocarbon, each of these groups possibly containing one or more heteroatoms, and possibly being substituted with one or more phenyl groups (substituted or not), epoxy groups, cycloaliphatic or heterocyclic group, halogen atom(s), hydroxy and/or alkoxy, phenyl, benzyl, naphthyl, toluyl group, optionally substituted by -OH, -Cl, -alkoxy, -alkyl, - cycloalkyl, -COOR" or OCOR" (where R" is C_1-C_{12} alkyl), thienyl, -CH=CH-CO-NH-NH-R^{21}, -X-CO-NH-NH_2, -CH=CH-CO-R^{14}, -$(CH_2)_n$-C_6H_5 (with n varying from 1 to 5), -NH-NH_2;

* R^{12} is chosen from hydrogen and the group -CO-R^{13};
* R^{13} and R^{14}, which may be the same or different are chosen from among C_1-C_{30} linear or branched alkyl and C_2-C_{30} mono- or poly-unsaturated hydrocarbon, each of these groups possibly containing one or more heteroatoms, and possibly being substituted with one or more phenyl groups (substituted or not), epoxy groups, cycloaliphatic or heterocyclic group, halogen atom(s), hydroxy and/or alkoxy; phenyl, benzyl, naphthyl, toluyl group, optionally substituted by -OH, -Cl, -alkoxy, -alkyl, - cycloalkyl, -COOR" or OCOR" (where R" is C_1-C_{12} alkyl);
* X is chosen from among C_1-C_{30} linear or branched alkylene and C_2-C_{30} mono-or poly-unsaturated bivalent hydrocarbon, each of these groups possibly containing one or more heteroatoms, and possibly being substituted with one or more phenyl groups (substituted or not), epoxy groups, cycloaliphatic or heterocyclic group, halogen atom (s), hydroxy and/or alkoxy, phenylene, benzylene, naphthylene, toluylene group, optionally substituted by - OH, -Cl, -alkoxy, -alkyl, - cycloalkyl, -COOR" or OCOR" (where R" is C_1-C_{12} alkyl);
* R^{11} and R^{12} also possibly be linked by a covalent bond when R^{11} = -CH=CH-and R^{12} = -CO- (ketonic function).

[0127] Preferred hydrazides are those for which at least one hydrazide is such as R^{11} is C^1-C^{17} alkyl group (e.g. methyl, butyl, octyl, ethyl-2-hexyl, stearyl, lauryl); -X-CO-$NHNH_2$ where X is C_1-C_{17} alkyl (e.g. methyl, butyl, octyl, ethyl-2-hexyl, stearyl, lauryl), or 1,3-phenyl group substituted or not; *ortho*-substituted phenol, benzenic cycle, isophthalic group, naphthol, cyclo-S-pentadiene-2,4, C_6H_5-CH_2-and R^{12} is H, COR^{13} with R^{13} being preferably chosen from among C_1-C_{17} alkyl (e.g. methyl, butyl, octyl, ethyle-2-hexyle, stearyl, lauryl) and a benzenic ring).

[0128] Particularly preferred co-stabilisers and additives are chosen from among epoxydised soy bean oil, hydrotalcite, zeolite, dihydropyridine-based compounds as described hereinbefore, α-phenylindole, β-diketones, phosphates, polyols, THEIC (isocyanurate), metallic salts (especially Zn, Mg, or Ca stearate(s)), acetylacetonate (acac) salts such as Ca $(acac)_2$, perchlorate-based compounds (such as sodium or potassium perchlorates), and the like, as well as mixtures thereof.

[0129] According to another embodiment of the present invention, preferred co-stabilisers are chosen from among dihydropyridine compounds. Particularly valuable compositions of the invention comprise dihydro-1,4-dimethyl-2,6-dicarbododecyloxy-3,5-pyridine (Stavinor® D507, Arkema, or "DHP") as co-stabiliser. Particularly advantageous mixtures of co-stabiliser and additive may be for example mixtures of DHP with sodium perchlorate.

[0130] Therefore, according to another aspect, the present invention relates to a formulation comprising at least one composition of the invention as disclosed above, i.e. a composition mainly comprising at least one monoalkyltin-based compound as a major compound, and at least one dihydropyridine-based compound, preferably dihydro-1,4-dimethyl-2,6-dicarbododecyloxy-3,5-pyridine, and optionally at least one perchlorate compound, preferably sodium perchlorate.

[0131] Still other conventional additives may be added to the composition according to the invention, and to the optional co-stabiliser(s). This additive may be all and any additives used in the domain of application and the nature of which will be evident for the skilled artisan.

[0132] The present invention also relates to chlorine-containing polymers comprising at least one composition as defined above, and optionally at least one co-stabiliser, such as defined above, preferably a dihydropyridine-based compound, such as DHP, and/or one or more additive(s), such as previously described, preferably a perchlorate compound, such as sodium perchlorate.

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1
Entegris, EX1004, p. 658

[0133] Because of the high content of mono-alkyltin species, and the low content of the di-alkyltin species, and the very low (traces) of tri-alkyltin species within the compositions of the present invention, said compositions present a low to very low toxicity versus di- and/or tri-alkyltin compound compositions. More particularly the compositions of the present invention are less toxic than (and even non toxic according to the regulations when compared to) the known and used compositions containing both mono- and di-alkyltin species, wherein the weight ratio of mono- to di-alkyltin species is less than 90/10.

[0134] According to another embodiment, the composition of the present invention may be used to stabilise chlorine-containing polymers as defined above (matrix), said chlorine-containing polymers being processed by any method known in the art, such as, for example, extrusion, calendaring, injection, injection-moulding, to prepare articles based on the said matrix.

[0135] The stabilised polymers in accordance with the invention can be prepared in a manner known *per se* using devices known *per se* such as the abovementioned processing apparatus to mix the stabilising composition of the invention and any further additives with the polymers. In this case, the stabilisers can be added individually or as a mixture or else in the form of socalled master batches.

[0136] The stabilised polymers in accordance with the present invention can be brought into the desired form by known methods. Examples of such methods are milling, calendering, extruding, injection moulding or spinning, and also extrusion blow moulding. The stabilised polymers can also be processed to foam materials.

[0137] Stabilised polymers in accordance with the invention are suitable, for example, for the manufacture of hollow articles (bottles), packaging films (thermoform sheets), blown films, pipes, foam materials, heavy profiles (window frames), transparent-wall profiles, construction profiles, sidings, fittings, office films, and apparatus enclosures (computers, domestic appliances). Preference is given to rigid or semi-rigid PVC films (opaque or transparent), PVC rigid foam articles and PVC pipes for drinking water or wastewater, pressure pipes, gas pipes, cable-duct and cable protection pipes, pipes for industrial pipelines, seepage pipes, flow-off pipes, guttering pipes and drainage pipes. For further details on this subject see "Kunststoffhandbuch PVC", Vol. 2/2, W. Becker / H. Braun, 2nd ed., (1985), Carl Hanser Verlag, pages 1236-1277.

[0138] The present invention also relates to articles comprising at least one polymer matrix and at least one composition according to the present invention, and optionally one or more additive(s) and/or co-stabiliser(s), as hereinbefore described.

[0139] According to a preferred embodiment of the invention, the article is a rigid or semi-rigid, opaque or transparent film, especially those chosen from among rigid or semi-rigid, opaque or transparent films, shrink-films, adhesive films, sheets, fittings, profiles (window, in-door), edge-bands.

[0140] Preferably, the article is an opaque or transparent rigid or semi-rigid film, which may be advantageously used for thermoforming (or not) and preparing food-packaging, pharmaceutical blisters, plastic cards (such as credit cards), furniture films and technical packaging films, and generally all kinds of opaque and transparent films.

[0141] The present invention is now illustrated with the following examples, which do not aim at limiting the sought scope of protection, which is defined by the annexed claims.

Examples: *PART 1: Preparation of monoalkyltin compounds*

Example 1: Distillation of mono-octyltin trichloride from a thermal redistribution mixture of octyltin chlorides.

[0142] A mixture (928 g) consisting of mono-octyltin trichloride (59.0%), di-octyltin dichloride (39.5%), tin tetrachloride (1.2%) and tri-octyltin chloride (0.3%) that resulted from a thermal redistribution of tetra-octyltin and $SnCl_4$ (1:2 molar ratio), was fractionally distilled at 8 mbar. The distillate (520 g) collected at a vapour temperature of 145°C, consisted of mono-octyltin trichloride (99.3%), di-octyltin dichloride (0.5%) and tin tetrachloride (0.2%) according to GC analysis after ethylation with excess EtMgCl.

Example 2:

Mono-octyltin tris((2-ethylhexyl)mercaptoacetate)

[0143] 2-Ethylhexylmercaptoacetate (371 g; 1.82 mol) and water (102 g) were added under stirring to 200 g (0.589 mol) of mono-octyltin trichloride obtained from Example 1. Then 290 g (1.81 mol) of a 25% solution of sodium hydroxide (NaOH) in water was added in ca. 1.5 hours at a reaction temperature of 50°C.

[0144] After the reaction the pH of the water layer was adjusted to pH = 5-6 and the two phases were allowed to separate. The water layer was drained and volatiles were removed by distillation (10 mbar) up to a pot temperature of 110°C. The product was filtered through 8 μm filter paper using Dicacel as filter aid to afford 462 g (93%) of the final product.

[0145] GC analysis after ethylation with excess EtMgCl indicated that the purity of this product was >99.5% with less

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 659

than 0.5% di-octyltin bis(2-ethylhexylmercaptoacetate) being present. Tri-organotin species were not detectable (< 0.1 %).

Example 3: Re-distillation of mono-octyltin trichloride obtained from thermal redistribution

[0146] Re-distillation of mono-octyltin trichloride (at 8 mbar, 145°C) that had been obtained from the procedure described in Example 1, afforded mono-octyltin trichloride in 99.7 % purity (by GC analysis after ethylation with excess EtMgCl) with only a small quantity of di-octyltin dichloride (0.03 %).

Example 4: Mono-octyltin tris((2-ethylhexylmercaptoacetate)

[0147] 2-Ethylhexylmercaptoacetate (744 g; 3.64 mol) and 204 g of water were added under stirring to 400 g (1.18 mol) of mono-octyltin trichloride from Example 3. Then 567 gram (3.54 mol) of a 25% solution of NaOH in water was added in ca. 2 hours at a reaction temperature of 50°C.

[0148] After the reaction the pH of the water layer was adjusted to pH = 5-6 and the two phases were allowed to separate. The water layer was drained and volatiles were removed by distillation (10 mbar) up to a pot temperature of 110°C. The product was filtered through 8 μm filter paper using Dicacel as filter aid to afford 985 gram (98%) of the final product.

[0149] GC analysis after ethylation with excess EtMgCl, indicated that the purity of this product was 97.9 % with minor amounts of other species being present: tin tetrakis(2-ethyl hexyl mercaptoacetate) (0.26%), di-octyltin bis(2-ethylhexylmercaptoacetate) (< 0,1%), tri-octyltin (2-ethylhexylmercaptoacetate) (< 0,01%).

Example 5: Mono-octyltin trichloride from 1-octene, HCl and $SnCl_2$.

[0150] A reaction vessel equipped with magnetic stirring, was brought under inert atmosphere and charged with 0.55 g of $Pd(PPh_3)_4$ (0.46 mmol). Next, 110 mL of a 0.80 M solution of anhydrous $SnCl_2$ in THF (88 mmol) were added, followed by 220 mL of 1-octene (1.40 mol). The vessel was placed in an oil bath and heated to 50°C. Subsequently, 332 mL of a 0.25 M HCl solution in THF (83 mmol) were added and the resulting pale yellow solution was stirred for 1.5 hours at 50°C.

[0151] Volatiles were removed in vacuum (80°C, 70 mbar) and hexane (100 mL) was added to the resulting suspension. Filtration followed by concentration in vacuum afforded 24.5 g of a yellow-orange liquid that, according to GC-analysis (after alkylation with excess EtMgCl), consisted of mono-octyltin trichloride (89.7%), di-octyltin dichloride (0.09%), tri-octyltin chloride (< 0,01 %) and residual solvent.

Example 6:

Mono-octyltin tris((2-ethylhexylmercaptoacetate)

[0152] 2-ethylhexylmercaptoacetate (37.0 g; 0.181 mol) and 8.90 g of water were added under stirring to 20.64 g (0.058 mol) of mono-octyltin trichloride obtained from Example 5. Then 26.5 g (0.17 mol) of a 25% solution of NaOH in water was added in ca. 2 hours at a reaction temperature of 50°C.

[0153] After the reaction the pH of the water layer was adjusted to pH = 5-6 and the two phases were allowed to separate. The water layer was drained and volatiles were removed by distillation (9 mbar) up to a pot temperature of 110°C. The product was filtered through 8 μm filter paper using Dicacel as filter aid to afford 41.6 g of the final product.

[0154] GC analysis after ethylation with excess EtMgCl, indicated that this product consisted of mono-octyltin tris((2-ethylhexylmercaptoacetate) (95.4%) and di-octyltin bis(2-ethylhexylmercaptoacetate) (< 0,1%). Residual solvent as measured by measuring the weight loss on drying at 50°C (3.0%) and residual 2-ethylhexylmercaptoacetate (not quantified) accounted for the remaining weight of the sample. A sample of this compound was tested for PVC stabilisation.

PART 2: Application examples

[0155] In the following examples, the term "phr" means per hundred of poly(vinyl chloride) (PVC) resin (e.g.: 0.2 phr means 0.2 g per 100 g of PVC). All parts are given by weight.

Example A Comparative study of monoalkyltin- vs. dialkyltin compounds on long term colorhold retention in PVC transparent rigid films

[0156] A PVC formulation typical for transparent rigid film (amounts of each component in phr are given below) is

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 660

evaluated using a Collin two-roll mill, the rolls of which are heated to 200°C. The rotational speeds of the two cylinders are respectively adjusted to 20 rpm and 24 rpm, providing sufficient friction to gelate PVC and sufficient heat to thoroughly study the thermal stabilisation efficiency of stabilisers. The gap between the cylinders is adjusted to 0.5 mm. Samples are withdrawn from the cylinders at regular time intervals, their coloration being recorded.

[0157] The components of the various PVC formulations and their amounts are the following:

- PVC (Lacovyl RB8010, Arkema, kW = 57) : 100
- Epoxydised soybean oil (Ecepox PB3, Arkema) 1
- Hydrogenated castor oil (Loxiol G15, Henkel) 0.6
- Oxidized PE wax (A-C 316A, Honeywell) 0.12
- Process aid (Plastistrength 551, Arkema) 0.6
- Antisticking process aid (Plastistrength 770, Arkema) 1
- MBS impact modifier (Clearstrength 320, Arkema) 8
- Stabiliser (cf. list below) 1.3

[0158] The various stabilisers are the following:

- Stab 1 = Composition of Example 6 comprising high purity mono-octyltin-(2-ethylhexylmercaptoacetate);
- Stab 2 = 30% mono octyl tin (2-ethylhexylmercaptoacetate) and 70% di-octyltin-(2-ethylhexylmercaptoacetate);
- Stab 3 = 60% mono octyl tin (2-ethylhexylmercaptoacetate) and 40% di-octyltin-(2-ethylhexylmercaptoacetate).

[0159] The b* value in Hunter L*a*b* scale (b*, ASTM Standard E 313) is measured on each sample withdrawn and the results are reported in Table 1 below:

-- Table 1 --

t (min.)	***Stab 1 (according to the invention)***	***Stab 2 (comparative)***
2	7.1	7
3	7.8	7.8
4	8.4	9.2
5	9.4	10.5
6	9.9	13.3
7	10.1	14.6
8	12.1	16.9
9	13.0	18.0
10	15.7	21.1
12	22.2	26.5
15	43.6	53.7

[0160] The results listed in Table 1 above show the efficiency of the stabiliser containing a high content of mono-alkyltin compound, i.e. high purity mono-alkyltin compound as described in the present invention, not only on the initial colour of the PVC formulation but also on the long term colorhold retention compared to formulations containing both mono- and di-alkyltin compounds.

Example B Comparative study of mono-alkyltin vs. di-alkyltin compounds on long term colorhold retention in PVC used in film calendaring production

[0161] A PVC formulation containing a copolymer widely used in film calandering production (amounts of each component in phr are given below) is evaluated using a Collin two-roll mill, the rolls of which are brought to 190°C. The rotational speeds of the two cylinders are respectively adjusted to 20 rpm and 24 rpm, providing sufficient friction to gelate PVC and sufficient heat to thoroughly study the thermal stabilisation efficiency of stabilisers. The gap between the cylinders is adjusted to 0.5 mm. Samples are withdrawn from the cylinders at regular time intervals, their coloration

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 661

being recorded.

[0162] The components of the PVC formulation and their amounts are the following:

- PVC (Lacovyl SO71, Arkema, kW = 57): 60
- Copolymer vinyl chloride - vinyl acetate (Lacovyl GA 7701 H, Arkema KW = 57) 40
- Epoxydised soybean oil (Ecepox PB3, Arkema) 1
- Glycerol mono-oleate (Loxiol G10, Henkel) 0.7
- Pentaerythritol adipate stearate (Loxiol G70S, Henkel) 0.4
- Process aid (Plastistrength 550, Arkema) 1
- Antisticking process aid (Plastistrength 770, Arkema) 0.7
- MBS impact modifier (Clearstrength 303H, Arkema) 8
- Stabiliser (see list below) 1.5 or 1.7

[0163] The same stabilisers Stab 1, Stab 2 and Stab 3 as defined above are tested. Stab 2 and 3 are used at 1.5 phr and Stab 1 at 1.7 phr to compare formulations at equal tin content.

[0164] The b* value in Hunter L*a*b* scale (b*, ASTM Standard E 313) is measured on each sample withdrawn and the results are reported in Table 2 below:

-- Table 2 --

t (min.)	***Stab 1 (according to the invention)***	***Stab 2 (comparative)***	***Stab 3 (comparative)***
2	7.5	8	7.7
3	8.1	9.4	9.1
4	8.8	11	10
5	8.6	12	11
6	9.3	13	11
7	8.9	14	11
8	10	14	12
9	10	15	12
10	11	17	14
12	13	20	16
15	17	41	30
20	40	65	61

[0165] As in previous Example A above, the results listed in Table 2 show the efficiency of the stabiliser containing mono-alkyltin compound of high purity as described in the present invention not only on the initial colour of the PVC formulation but also on the long term colorhold retention compared to formulations with a much higher di-alkyltin compound content, i.e. mixtures of mono- and di-alkyltin compounds as known in the art.

Example C Comparative study on long term colorhold retention of thin- and thick- PVC films used in film calendaring production, each containing mono-alkyltin- and/or di-alkyltin compounds

[0166] Each PVC formulation used in example B containing a copolymer widely used in film calandering production is milled during 5 minutes at 180°C (Collin two-roll mill with rolls brought to 180°C, rotational speeds of the two cylinders are respectively adjusted to 20 rpm and 24 rpm) to obtain a thin film of 0.5 mm thickness.

[0167] Measurement of colour is made, as well as on a thicker film obtained from the thin film pressed under a plate press at a temperature of 190°C, during 5 minutes. This thicker film is 4 mm thick and colour (b*) is recorded as described above.

[0168] The results are reported in Table 3 below:

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 662

-- Table 3 --

B* value	*Stab 1 (according to the invention)*	*Stab 2 (comparative)*	*Stab 3 (comparative)*
Thin film (0.5 mm)	7.8	9.6	8.3
Thick film (4 mm)	35	51	47

[0169] Early colour provided by very high purity mono octyl tin stabiliser is excellent compared to current technology also in thick films.

Example D Comparative Haze study of thin- and thick- PVC films used in film calandering production, each containing monoalkyltin- or dialkyltin compounds

[0170] The PVC formulation used in Example A widely used in film calandering production is milled during 5 minutes at 180°C (Collin two-roll mill with rolls heated to 180°C, rotational speeds of the two cylinders respectively adjusted to 20 rpm and 24 rpm) to obtain a thin film of 0.5 mm thickness.

[0171] Measurement of optical properties such as haze in a PVC sample is made, on both thin and thicker film obtained from the thin film pressed under a plate press at a temperature of 190°C, during 5 minutes. This thicker film is 4 mm thick and haze is recorded.

[0172] The haze value is measured on a Hazemeter according to ASTM D1003 on each sample and the results are reported in Table 4 below:

-- Table 4 --

Haze value (%)	*Stab 1 (according to the invention)*	*Stab 2 (comparative)*
Thin film (0.5 mm)	0.76	0.74
Thick film (4 mm)	7.9	10

[0173] Very high purity mono-alkyltin stabiliser is able to decrease the haze and then gives to the finished film an excellent level of transparency.

Example E Comparative colour study of PVC films containing a monoalkyltin-compound and an organic co-stabiliser

[0174] The advantageous use of a co-stabiliser together with a high purity mono-alkyltin stabiliser is illustrated: the formulation described below is evaluated using a Collin two-roll mill, the rolls of which are heated to 190°C. The rotational speeds of the two cylinders are respectively adjusted to 20 rpm and 24 rpm, providing sufficient friction to gelate PVC and sufficient heat to thoroughly study the thermal stabilisation efficiency of stabilisers.

[0175] The gap between the cylinders is adjusted to 0.5 mm. Samples are withdrawn from the cylinders at regular time intervals, their coloration being recorded.

[0176] The tested formulations are the following:

- PVC (Lacovyl RB8010, Arkema, kW = 57) 100
- Epoxydised soybean oil (Ecepox PB3, Arkema) 1
- Hydrogenated castor oil (Loxiol G15, Henkel) 0.6
- Oxidized PE wax (A-C 316A, Honeywell) 0.12
- Process aid (Plastistrength 551, Arkema) 0.6
- Antisticking process aid (Plastistrength 770, Arkema) 1
- MBS impact modifier (Clearstrength 320, Arkema) 8
- Stab 1 1.3
- Dihydro-1,4-dimethyl-2,6 dicarbododecyloxy-3,5-pyridine ('DHP'; CAS 36265-41-5; Stavinor® D507, Arkema) 0 to 0.2

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1
Entegris, EX1004, p. 663

[0177] The b* value in Hunter L*a*b* scale (b*, ASTM Standard E 313) is measured on each sample withdrawn and the results are reported in Table 5 below:

-- Table 5 --

T(min.)	*Stab 1*	*Stab 1 + 0.05 phr DHP*	*Stab 1 + 0.1 phr DHP*
2	7.4	7.1	7.1
4	8.3	7.8	7.8
6	9.1	8.4	7.9
8	10	9.1	8.2
10	11	10.1	9.1
12	12.9	12	10.6
14	14.7	13.7	11.7
16	17.3	16.5	14.1
18	20.3	23.8	17.5
20	26.9	28	17.6

[0178] It is well known that dihydropyridine-based compounds alone, such as DHP alone, give poor results in this test. However, when combined with a highly pure mono-alkyltin stabiliser according to the invention, the co-stabilising effect is drastically improved in terms of initial colour and colour hold during a dynamic thermal stability test.

[0179] This is the evidence of a synergistic effect resulting from the use of dihydropyridine-based compounds together with high purity mono-alkyltin compounds.

[0180] A good effect of initial colour may also be evidenced by preparing first a film on two roll mill (190°C, 5 minutes) and then pressing several sheets until a thickness of 4 mm (plate press at 190°C during 10 minutes with pressure: 30 bars, during 60 sec., 200 bars during 40 sec., 300 bars during 180 sec.). Yellow index (YI) and L* value in Hunter L*a*b* scale (b*, ASTM Standard E 313) is given in table 6 below:

-- Table 6 --

	Stab 1	*Stab 1 + 0.05 phr DHP*	*Stab 1 + 0.1 phr DHP*	*Stab 1 + 0.2 phr DHP*
YI	35.5	27.7	25.5	24
L*	79.3	81.3	82.1	81.6

[0181] Yellow index decreases with adding a dihydropyridine-based compound with the composition of the invention (highly pure mono-alkltin compound) and L* value increases attesting a higher whiteness.

PART 3: *Reproduction/Developmental Toxicity Study(according to OECD 421 guideline)*

Example AA: 14-day oral (diet) dose-range toxicity study (preliminary study for the reproduction/developmental study)

[0182] The aim of this study is to select appropriate dose-levels for the main study.

[0183] Materials and methods:

- Groups: one control group and four test groups (4 males and 4 female per group) administered with different dose levels of the test substance;
- Housing: 2 rats/sex/cage, macrolon cages;
- Species: rat, Wistar outbred, Charles River Wiga GmbH, 9-10 weeks of age at start;
- Carrier: Commercial rodent diet (Rat & Mouse No. 3 Breeding diet, RM3), *ad libitum*;
- Treatment: Administration via the diet during 14 consecutive days; one batch of test diets is prepared shortly before initiation of treatment and stored in a freezer/refrigerator; the feed in the animal feeders is refreshed twice per week;

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1
Entegris, EX1004, p. 664

- Clinical observations: general observations (all rats): daily; morbidity is checked again in the afternoon;
- Body weight: at least once pretest, twice per week from the start of treatment (for the last time, on the day of scheduled necropsy);
- Food consumption: twice weekly per cage (2 rats/cage) from the start of treatment;
- Water consumption: visual inspection of the drinking bottles;
- Pathology: - macroscopic examination (all rats);

  - weighing the following organs of all the surviving rats: kidneys, liver, spleen, testes, thymus;
  - preservation: the weighed organs are preserved in formalin and discarded when the results of the subsequent 90-day study indicate non need for microscopy on tissues from the 14-day study;

[0184] On each day of analysis, calibration solutions are prepared by spiking rodent diet with a stock solution of the organotin compound followed by derivatisation with sodium tetraethyl borate, in order to derivatise the octyltin compounds to the corresponding octyltin-ethyl compounds, with simultaneous extraction of the derivatised compounds into hexane.

[0185] The concentration of the test substance in diet is then determined by GC-MS of the hexane extracts.

Example AB Reproduction/Developmental toxicity screening test (according to OECD 421 guideline)

[0186] The objective of this study is to assess whether octyltin tris (2-ethylexylmercaptoacetate) causes adverse effects on reproduction and/or development of wistar rats. This study was preceded by a dose-range finding study (see Example AA).

[0187] Materials and methods:

- Groups: one control group and three test groups (12 males and 12 female per group) administered with different dose levels of the test substance;
- Housing: Pre-mating (PM): 4 rats/sex/cage, macrolon cages; Mating (M): 1 male and 1 female per cage; Gestation (G) and lactation: 1 rat/sex/cage, macrolon cages;
- Species: rat, Wistar outbred, Charles River Wiga GmbH, 9-10 weeks of age at start;
- Carrier: Commercial rodent diet (Rat & Mouse No. 3 Breeding diet, RM3), *ad libitum*;
- Treatment: Administration via the diet during 14 consecutive days premating; during 14 consecutive days mating, gestation and lactation up to 4 days (males are given the test substance in the diet until sacrifice at the end of the mating period); one or two batches of test diets are prepared shortly before initiation of treatment and stored in a freezer/refrigerator; the feed in the animal feeders is refreshed once per week;
- Clinical observations: general clinical observations (all rats): daily; morbidity is checked again in the afternoon;
- Body weight: at least once pretest, males and females, premating and mating weekly;
- Food consumption: males and females, premating and mating weekly; for female during gestation: GD 0, 7, 14 and 21 during lactation; PN 1 and 4;
- Pups: sex, body, weight, number of live and dead pups, clinical signs PN 1 and 4;
- Water consumption: visual inspection of the drinking bottles;
- Pathology: - macroscopic examination (all rats);

  - count: number of implantations (uterus) and *corpora lutea* (ovaria);
    weighing the following organs of all the surviving rats: testes (males), epididymes (females), thymus;
  - preservation all animals): testes, epididymes, seminal vesicles, prostate, ovaries, uterus, thymus and organs and tissues showing macroscopic abnormalities; the organs are preserved in formalin and discarded when the results of the OECD 421 study indicate non need for microscopy;

- Histopathology: preserved tissues for control and high level only (low and mid dose groups only).

[0188] On each day of analysis, calibration solutions are prepared by spiking rodent diet with a stock solution of the organotin compound followed by derivatisation with sodium tetraethyl borate, in order to derivatise the octyltin compounds to the corresponding octyltin-ethyl compounds, with simultaneous extraction of the derivatised compounds into hexane.

[0189] The concentration of the test substance in diet is then determined by GC-MS of the hexane extracts.

Results of the toxicity tests of Examples AA and AB

[0190] No clinical abnormalities were observed during the study. Body weight, body weight changes and food consumption were not affected. The abnormalities observed at necropsy were normal for rats of this strain and age. Organ

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1
Entegris, EX1004, p. 665

weights were not affected.

[0191] The results of all toxicity tests as defined above in Examples AA and AB clearly show that the composition of the present invention that contains a high amount of mono-alkyltin compounds, i.e. mono-alkyltin compounds of high purity, are much less toxic than compositions comprising less pure mono-alkyltin compounds, and particularly the known compositions containing both mono- and di-alkyltin compounds in almost or substantially almost comparable content.

Claims

1. Composition comprising:

   • from 85 wt% to 99.99 wt%, preferably from 90 wt% to 99.99 wt%, more preferably from 95 wt% to 99.99 wt%, still more preferably from 97 wt% to 99.99 wt% (limits included) of at least one monoalkyltin compound of formula $RSn(T)_3$, in which R is linear, branched or cyclic C_1-C_{20} alkyl, preferably C_1-C_{10} alkyl, and T is a ligand;
   • from 0.01 wt% to 10 wt%, preferably from 0.01 wt% to 1 wt%, more preferably from 0.01 wt% to 0.5 wt%, most preferably from 0.01 wt% to 0.1 wt%, of at least one di-alkyltin compound of formula $R_2Sn(T)_2$, in which R and T are as defined above;
   • from 0.001 wt% to 5 wt%, preferably from 0.005 wt% to 1 wt%, more preferably from 0.01 wt% to 0.5 wt%, most preferably from 0.01 wt% to 0.1 wt%, of at least one tri-alkyltin compound of formula $R_3Sn(T)$, in which R and T are as defined above; and
   • from 0 wt% to 5 wt%, more preferably from 0 wt% to 1 wt%, still more preferably from 0 wt% to 0.2 wt% of one or more impurities.

2. Composition according to claim 1, wherein the weight ratio of (mono-alkyltin compound)/(di-alkyltin compound) is not less than 90/10, preferably not less than 95/5, most preferably not less than 97/3.

3. Composition according to claim 1 or claim 2, wherein the weight ratio of (mono-alkyltin compound)/(di-alkyltin compound) is not less than 99/1, preferably not less than 99.5/0.5, most preferably not less than 99.7/0.3.

4. Composition according to any of claims 1 to 3, wherein R is chosen from among methyl, ethyl, *n*-propyl, *iso*-propyl, *n*-butyl, *iso*-butyl, *n*-pentyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octyl, 2-ethylhexyl, *iso*-octyl, and decyl, preferably R is methyl, *n*-butyl, 2-ethylhexyl, *n*-octyl, or n-decyl.

5. Composition according to any of claims 1 to 4, wherein T is chosen from among thioglycolate esters, 2-ethylhexylthioglycolate esters, *iso*-octylthioglycolates, *iso*-butylthioglycolates, thioglycolate itself, hydroxyl, carboxylates, maleates, diketonates and alcoholates, preferably T is 2-ethylhexylmercaptoacetate.

6. Composition according to any of claims 1 to 5, wherein $RSn(T)_3$ is RSn[tris(2-ethylhexylmercaptoacetate)], preferably $RSn(T)_3$ is chosen from among monomethyltin[tris(2-ethylhexylmercaptoacetate)], mono-*n*-butyltin-[tris(2-ethylhexylmercaptoacetate)], mono-*n*-octyl[tris(2-ethylhexylmercaptoacetate)], and mixtures thereof.

7. Process of preparation of a composition according to any of claims 1 to 6, comprising:

   α) hydrostannylation of a 1-alkene to the corresponding mono-alkyltin trihalide $RSn(Hal)_3$ in the presence of a transition metal catalyst, tin(II) dihalide and hydrogen halide; and
   β) converting the mono-alkyltin trihalide $RSn(Hal)_3$ to $RSn(T)_3$ by contacting the mono-alkyltin trihalide $RSn(Hal)_3$ with a compound of formula H-T in the presence of a suitable base or, alternatively, by reacting $RSn(Hal)_3$ to alkylstannoic acid RSn(O)OH using a hydroxide base followed by contacting the alkylstannoic acid with a compound of formula H-T under elimination of water, wherein R and T are as defined in any of claims 1 to 6.

8. Process of preparation of a composition according to any of claims 1 to 6, comprising the steps of:

   a) preparing a solution of stannous halide $SnHal_2$ in a solvent, together with a transition metal-based catalyst;
   b) reacting the obtained solution with a molar excess (1.5 to 2 molar equivalent relative to the stannous halide) of the corresponding alkene or cycloalkene precursor of the R radical, at a temperature ranging between room temperature to 200°C, in the presence of hydrogen halide (H-Hal) and optionally metallic tin (Sn);
   c) optionally removing the solvent of the reaction medium, for example stripping or vacuum-distillation of the solvent;

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 666

d) optionally filtering the crude reaction medium;
e) adding a 2- to 5-fold molar excess (relative to the obtained monoalkyltin trihalide) of H-T, and water, under stirring;
f) neutralising the reaction medium, for example with alkali or alkaline-earth hydroxide, e.g. sodium hydroxide;
g) separating the water layer from the organic layer; and
h) removing the solvent from the organic layer, and optionally filtering to recover $RSn(T)_3$ of high purity, wherein R and T are as defined in any of claims 1 to 6.

9. Process according to claim 7 or claim 8, wherein stannous halide is $SnCl_2$ and hydrogen halide is HCl.

10. Process according to any of claims 7 to 9, wherein R is chosen from among methyl, *n*-butyl, *iso*-octyl and *n*-octyl.

11. Process according to any of claims 7 to 10, wherein T is 2-ethylhexyl mercaptoacetate or T is OH.

12. Use of a composition according to any of claims 1 to 6, as stabiliser for chlorine-containing polymers, glass coating chemical or as catalyst.

13. Use according to claim 12, wherein the chlorine-containing polymer is chosen from among polymers or mixtures of polymers chosen from among homopolymer vinyl halides such as polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, chlorinated polyvinyl chloride, post-chlorinated polyvinyl chloride and copolymers formed by the polymerisation of a vinyl halide monomer with up to 40% of a comonomer such as vinyl acetate, vinyl butyrate, vinylidene chloride, propylene, methylmethacrylate and the like, as well as chlorine-containing polymers containing other polymers such as chlorinated polyethylene, terpolymers of acrylonitrile, butadiene, styrene, terpolymers of methylmethacrylate, butadiene, styrene; polyacrylate resins, polymethylmethacylate resins and terpolymer of alkyl acrylate, methylmethacrylate, butadiene, preferably the chlorine-containing polymer is polyvinyl chloride or post-chlorinated polyvinyl chloride.

14. Use according to any of claim 12 or 13, wherein the content of the composition according to any of claims 1 to 6 within the chlorine-containing polymers (resin) is comprised between about 0.01 parts by weight and 10 parts by weight, preferably between about 0.1 and 7, more preferably from about 0.1 to about 5 and still more preferably between 0.4 and 2.5, parts by weight for 100 parts by weight of polymer(s).

15. Formulation comprising at least one composition according to any of claims 1 to 6 together with at least one co-stabiliser and/or at least one additive.

16. Formulation according to claim 15, wherein the co-stabiliser is chosen from among epoxydised soy bean oil, dihydropyridine-based compounds, α-phenylindole, polyols, disaccharide alcohols, perchlorate-based compounds, glycidyl compounds, layered lattice compounds (hydrotalcite), zeolite compounds, phosphite compounds, β-diketones, β-ketoesters, mercaptocarboxylic esters, metal soaps, amino- and/or thiouracils, hydrazides, and the like and mixtures thereof.

17. Formulation according to claim 15 or claim 16, comprising at least one composition according to any of claims 1 to 6, and at least one dihydropyridine-based compound, preferably dihydro-1,4-dimethyl-2,6-dicarbododecyloxy-3,5-pyridine, and optionally at least one perchlorate compound, preferably sodium perchlorate.

18. Formulation according to any of claims 15 to 17, wherein the additive is chosen from among stabilisers, auxiliaries and processing aids, lubricants, plasticizers, pigments, fillers, epoxidized fatty acid esters, antioxidants, UV absorbers and light stabilisers, optical brighteners, impact modifiers and processing aids, gelling agents, antistats, biocides, metal passivators, flame retardants, blowing agents, antifog agents, compatibilisers and anti plate-out agents, and the like, as well as mixtures thereof.

19. Chlorine-containing polymer comprising at least one composition according to any of claims 1 to 6, optionally together with at least one co-stabiliser, and/or one or more additive(s).

20. Article comprising at least one polymer matrix and at least one composition according to any of claims 1 to 6, and optionally one or more additive(s) and/or co-stabiliser(s).

21. Article according to claim 20, wherein the matrix is a chlorine-containing polymer, preferably the matrix is PVC polymer or copolymer.

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1
Entegris, EX1004, p. 667

22. Article according to any of claims 20 or 21, which is a hollow article, a packaging film, a blown film, a pipe, a foamed material, a heavy profile, a transparent-wall profile, a construction profile, a siding, a fitting, an office film, an apparatus enclosure, preferably a rigid or semi-rigid opaque or transparent PVC film, a PVC rigid foamed article, or a PVC pipe for drinking water or wastewater, a pressure pipe, a gas pipe, a cable-duct and a cable protection pipe, a pipe for industrial pipelines, a seepage pipe, a flow off pipe, a guttering pipe or a drainage pipe, more preferably, the article is a rigid or semi-rigid, opaque or transparent film, especially those chosen from among rigid or semi-rigid, opaque or transparent films, shrink-films, adhesive films, sheets, fittings, profiles (window, in-door), edge-bands.

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 668

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 08 10 3973

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
Y	NL 7 811 090 A (HAAGEN CHEMIE B. V., NETH.) 12 May 1980 (1980-05-12) Tinstab A to D * page 6 - page 10; claims 1-5; table A *	1-6, 12-22	INV. C07F7/22 C08K5/58
Y	BATT, JOHN, M.: "The organotin industry rises to the HPV challenge" APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 19, no. 4, 2005, pages 458-464, XP002488410 * page 462; table 2 *	1-6, 12-22	
X	ANONYMOUS: "Strem Chemicals for Research Metals, Inorganics and Organometallics: Tin(Compounds)" STREM CATALOG, no. 20, 2004, - 2006 pages 288-295, XP002488411 * the whole document *	1	
Y	FR 1 320 473 A (KONINK IND MIJ VOORHEEN NOURY) 8 March 1963 (1963-03-08) * example 22 *	1-6, 12-22	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC) C07F C08K
Y	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; "Sulfur-containing organotin compounds" XP002488412 retrieved from STN Database accession no. 1983:160948 * abstract * & JP 57 188598 A (TOKYO FINE CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 19 November 1982 (1982-11-19)	1-6, 12-22	
D,Y	EP 1 743 898 A (ARKEMA VLISSINGEN B V [NL]) 17 January 2007 (2007-01-17) * paragraph [0015] - paragraph [0027] *	7,9-11	

-/--

The present search report has been drawn up for all claims

Place of search	Date of completion of the search	Examiner
Munich	5 November 2008	Richter, Herbert

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

X : particularly relevant if taken alone
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category
A : technological background
O : non-written disclosure
P : intermediate document

T : theory or principle underlying the invention
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date
D : document cited in the application
L : document cited for other reasons

& : member of the same patent family, corresponding document

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1
Entegris, EX1004, p. 669

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 08 10 3973

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
Y	DE 10 2004 037369 A1 (ARTEMIS RES GMBH & CO KG [DE]) 23 March 2006 (2006-03-23) * paragraph [0104]; claims 13-15 *	17	
Y	* claims 32-35 *	21,22	
Y	EP 1 389 620 A (CROMPTON GMBH [DE]) 18 February 2004 (2004-02-18) * claims 2,12; examples 1-8 *	1-6, 12-22	
Y	* paragraph [0031] - paragraph [0032]; claim 11 *	7,9-11	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC)

The present search report has been drawn up for all claims

Place of search	Date of completion of the search	Examiner
Munich	5 November 2008	Richter, Herbert

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

X : particularly relevant if taken alone
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category
A : technological background
O : non-written disclosure
P : intermediate document

T : theory or principle underlying the invention
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date
D : document cited in the application
L : document cited for other reasons

& : member of the same patent family, corresponding document

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 670

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Application Number
EP 08 10 3973

CLAIMS INCURRING FEES

The present European patent application comprised at the time of filing claims for which payment was due.

☐ Only part of the claims have been paid within the prescribed time limit. The present European search report has been drawn up for those claims for which no payment was due and for those claims for which claims fees have been paid, namely claim(s):

☐ No claims fees have been paid within the prescribed time limit. The present European search report has been drawn up for those claims for which no payment was due.

LACK OF UNITY OF INVENTION

The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the requirements of unity of invention and relates to several inventions or groups of inventions, namely:

see sheet B

☐ All further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for all claims.

☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the Search Division did not invite payment of any additional fee.

☐ Only part of the further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the inventions in respect of which search fees have been paid, namely claims:

☐ None of the further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the invention first mentioned in the claims, namely claims:

☐ The present supplementary European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the invention first mentioned in the claims (Rule 164 (1) EPC).

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1
Entegris, EX1004, p. 671

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

LACK OF UNITY OF INVENTION
SHEET B

Application Number
EP 08 10 3973

The Search Division considers that the present European patentapplication does not comply with the requirements of unity of invention and relates to severalinventions or groups of inventions, namely:

1. claims: 1-7, 12-22 partially 9-11

   Composition, preparation of the composition, use and final products

   ---

2. claims: 8, partially 9-11

   Alternative preparation for the composition according to claim 1

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 672

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO. EP 08 10 3973

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

05-11-2008

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
NL 7811090 A	12-05-1980	NONE	
FR 1320473 A	08-03-1963	NONE	
JP 57188598 A	19-11-1982	NONE	
EP 1743898 A	17-01-2007	NONE	
DE 102004037369 A1	23-03-2006	AU 2005268973 A1	09-02-2006
		EP 1771507 A2	11-04-2007
		WO 2006013040 A2	09-02-2006
EP 1389620 A	18-02-2004	US 2004133022 A1	08-07-2004

EPO FORM P0459

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 673

REFERENCES CITED IN THE DESCRIPTION

This list of references cited by the applicant is for the reader's convenience only. It does not form part of the European patent document. Even though great care has been taken in compiling the references, errors or omissions cannot be excluded and the EPO disclaims all liability in this regard.

Patent documents cited in the description

- EP 01225177 A **[0007]**
- EP 1743898 A **[0007]**
- EP 0010008 A **[0019]**
- EP 0501780 A **[0019]**
- WO 07006783 A **[0025]**
- EP 1225177 A **[0026] [0044]**
- WO 2007006783 A **[0036]**
- FR 2429806 **[0076]**
- EP 0027439 A **[0076]**
- WO 2002092686 A **[0076]**
- WO 2006058789 A **[0077]**
- EP 0394547 A **[0081]**
- EP 0457471 A **[0081]**
- WO 9424200 A **[0081]**
- EP 0506617 A **[0083]**
- DE 3843581 **[0084]**
- EP 0062813 A **[0084]**
- WO 199320135 A **[0084]**
- US 2950952 A **[0089]**
- EP 0384070 A **[0089]**
- WO 199426662 A **[0090]**
- DE 4031818 A **[0094]**
- DE 2809492 **[0096]**
- EP 0090770 A **[0096]**
- EP 0573394 A **[0096]**
- EP 0346279 A **[0098]**
- EP 0307358 A **[0098]**
- US 4339383 A **[0098]**
- EP 0433230 A **[0102]**
- FR 2459816 **[0104]**
- EP 0090748 A **[0104]**
- FR 2552440 **[0104]**
- EP 0365483 A **[0104]**
- EP 0945485 A **[0104]**
- US 4060512 A **[0109]**
- US 3243394 A **[0109]**
- EP 0108023 A **[0110]**
- DE 4031818 **[0111] [0115]**
- US 4743640 A **[0113]**
- US 2567651 A **[0113]**
- US 2598936 A **[0113]**
- US 2567652 A **[0113]**
- US 6174941 B **[0113]**
- US 5925696 A **[0113]**
- US 6156830 A **[0113]**
- US 6084013 A **[0113]**
- US 6194494 B **[0113]**
- US 4105627 A **[0113]**
- US 4352903 A **[0113]**
- DE 2427853 **[0113]**
- DE 4204887 **[0115]**
- EP 0225261 A **[0115]**
- EP 0259783 A **[0115]**
- DE 031818 **[0117]**
- US 6174941 B1 **[0125]**

Non-patent literature cited in the description

- Heat Stabilisers. **Kirk Othmer.** Encyclopedia of Chemical Technology. 1994, vol. 12, 1071-1091 **[0003]**
- **S.H.L. Thoonen.** *J. Organomet. Chem.,* 2004, vol. 689, 2145-2157 **[0026]**
- **Barre et al.** *J. Chem. Soc.,* 1952, 1561-71 **[0089]**
- **R. M. Barrer ; B. M. Munday.** *J. Chem. Soc. A,* 1971, 2909-14 **[0089]**
- **E. J. Wickson.** Handbook of PVC Formulating. John Wiley & Sons, 1993 **[0114]**
- **R. Gachter ; H. Muller.** Kunststoffadditive. Carl Hanser Verlag, 1989, 478-488 **[0115]**
- **R. Gachter ; H. Muller.** Kunststoffadditive. Carl Hanser Verlag, 1989, 412-415 **[0115]**
- **W. V. Titow.** PVC Technology. Elsevier Publ, 1984, 165-170 **[0115]**
- *Taschenbuch der Kunststoffadditive,* 408-412 **[0115]**
- **R. Gachter ; H. Muller.** Kunststoffadditive. Carl Hanser Verlag, 422-425 **[0115]**
- **W. V. Titow.** Technology. Elsevier Publishers, 1984, 171-173 **[0115]**
- **R. Gachter ; H. Muller.** Kunststoffadditive. Carl Hanser Verlag, 1989 **[0124]**
- **E. J. Wickson.** Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating. J. Wiley & Sons, 1993 **[0124]**
- **G. Pritchard.** Plastics Additives. Chapman & Hall, 1998 **[0124]**
- **J. T. Lutz/D. ; L. Dunkelberger.** Impact Modifiers for PVC. John Wiley & Sons, 1992 **[0124]**
- **W. Becker ; H. Braun.** Kunststoffhandbuch PVC. Carl Hanser Verlag, 1985, vol. 2/2, 1236-1277 **[0137]**

6/5/2021, EAST Version: 4.1.7.1

Entegris, EX1004, p. 674

Doc code: IDS
Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT
(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number	15950286
Filing Date	2018-04-11
First Named Inventor	Joseph B. Edson
Art Unit	1761
Examiner Name	Tanisha Diggs
Attorney Docket Number	5063.14US01

U.S.PATENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	20180364568	A1	2018-12-20	Tsubaki et al.	

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2] i	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1	2010-094583	JP	A	2010-04-30	Nippon Soda Co., Ltd.	English Abstract Only	
	2	2016-31377	TW	A	2016-09-01	Inpria Corporation	English Abstract Only; Corresponds to previously cited US20160116839	
	3	2017-34025	TW	A	2017-10-01	Inpria Corporation	English Abstract Only; Corresponds to previously cited US20170102612	

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /T.D/

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS Remove

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]
	1	Preliminary Rejection for corresponding Korean Patent Application No. 10-2020-7013930, dated December 24, 2020.	X

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature	/TANISHA DIGGS/	Date Considered	06/04/2021

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /T.D/

EAST Search History

EAST Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
L1	104	((glass with (coating or film)) or ((film or coating) with (liquid with crystal with display))) and (tin with (trialkoxide or triethoxide or trimethoxide or triamide))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/05 21:38
L2	1,541,605	solvent same (alcohol or ethanol or methanol or butanol or propanol or pentanol)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/05 21:39
L3	82	1 and 2	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/05 21:39
L4	5	"6517901".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/05 21:42
L5	42	"2123659"	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/05 21:53
S1	30	"950286".ap.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 10:53

S2	3	"20160116839".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 13:43
S3	2	WO-2019023797-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 13:48
S4	2	"20060263621".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 14:18
S5	2	"20200004144".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 14:30
S6	15	"3109309"	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 14:33
S7	7	monoalkyl with tin with (trialkoxide or triethoxide or trimethoxide or triamide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 22:10
S8	2	"20190315781".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 22:23

S9	4	S7 AND ((C07F7/2284 OR C07F7/2224 OR C07F7/2232).CPC.)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 22:24
S10	13	monoalkyl with tin with (trialkoxide or triethoxide or trimethoxide or triamide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/09/14 13:06
S11	789	alkyl with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 09:36
S12	2	"20180364568".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 09:57
S13	36	monoalkyl with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 10:49
S14	135	impurit$3 and S11	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 10:50
S15	10	impurit$3 and S13	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 10:50

S16	19	"963861".ap.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:03
S17	17	"936861".ap.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:03
S18	0	"20166116839".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:12
S19	8	"2016116839".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:12
S20	3	"20160116839".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:12
S21	3	"20170102612".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:14
S22	16	"2822409".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:15

S23	77	("2822409".pn. or "8198352".pn. or "863330".pn. or "9310684".pn. or "9745450".pn. or "2675399".pn. or "3398169".pn. or "20110166268".pn. or "20160116839".pn. or "20170102612".pn. or "20190315782".pn.)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:17
S24	5	tin and impurit$3 and S23	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:17
S25	11	tin and (impurit$3 or yield) and S23	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 11:17
S26	13	"950286".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 12:20
S27	30	"950286".ap.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 12:20
S28	4	"20170002180".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 12:25
S29	101	(monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 14:59

S30	23	impurit$3 and S29	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:01
S31	4	"20170002180".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:02
S33	35	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl) with tin) with (purity or impurit$3)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:02
S35	37	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin) with (purity or impurit$3)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:04
S37	112	(((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin) or (monoalkyltin or monomethyltin or monoethyltin or monobutyltin or monopropyltin or monopentyltin or monoheptyltin or monohexyltin or monooctyltin or	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:07

		monononyltin or monodecyltin or monoundecyltin or monododecyltin or mono-alkyltin or mono-methyltin or mono-ethyltin or mono-butyltin or mono-propyltin or mono-pentyltin or mono-heptyltin or mono-hexyltin or mono-octyltin or mono-nonyltin or mono-decyltin or mono-dodecyltin or mono-undecyltin)) with (purity or impurit$3)				
S38	7	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)) with (purity or impurit$3)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:08
S39	10	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)) same (purity or impurit$3)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:39
S40	11	((monoalkyl or monomethyl or monoethyl or monobutyl or monopropyl or monopentyl or monoheptyl or monohexyl or monooctyl or monononyl or monodecyl or monoundecyl or monododecyl or mono-alkyl or mono-methyl or mono-ethyl or mono-butyl or mono-propyl or mono-pentyl or	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 15:39

		mono-heptyl or mono-hexyl or mono-octyl or mono-nonyl or mono-decyl or mono-dodecyl or mono-undecyl) with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide or amide)) same (purity or impurit$3)				
S41	2	"20130281725".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2021/06/04 23:10

EAST Search History (Interference)

<This search history is empty>

6/5/2021 9:55:28 PM
C:\Users\tdiggs1\Documents\EAST\Workspaces\15950286.wsp

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number	15950286
Filing Date	2018-04-11
First Named Inventor	Joseph B. Edson
Art Unit	1761
Examiner Name	Tanisha Diggs
Attorney Docket Number	5063.14US01

U.S.PATENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	20180364568	A1	2018-12-20	Tsubaki et al.	

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2] i	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1	2010-094583	JP	A	2010-04-30	Nippon Soda Co., Ltd.	English Abstract Only	
	2	2016-31377	TW	A	2016-09-01	Inpria Corporation	English Abstract Only; Corresponds to previously cited US20160116839	
	3	2017-34025	TW	A	2017-10-01	Inpria Corporation	English Abstract Only; Corresponds to previously cited US20170102612	

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS Remove

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]
	1	Preliminary Rejection for corresponding Korean Patent Application No. 10-2020-7013930, dated December 24, 2020.	X

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	15950286
	Filing Date	2018-04-11
	First Named Inventor	Joseph B. Edson
	Art Unit	1761
	Examiner Name	Tanisha Diggs
	Attorney Docket Number	5063.14US01

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

See attached certification statement.

The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

☒ A certification statement is not submitted herewith.

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/Diane Bennett/	Date (YYYY-MM-DD)	2021-01-19
Name/Print	Diane E. Bennett Ph.D.	Registration Number	63,240

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Espacenet

Bibliographic data: JP2010094583 (A) — 2010-04-30

METHOD OF FORMING ORGANIC THIN FILM

Inventor(s): SHIMADA MIKIYA; HOSHI HIDEJI ± (SHIMADA MIKIYA, ; HOSHI HIDEJI)

Applicant(s): NIPPON SODA CO ± (NIPPON SODA CO LTD)

Classification: **- international:** ***B05D1/02; B05D1/18; B05D1/20; B05D1/26; B05D1/28; B05D1/38; B05D1/40; B05D3/10; B05D7/00; B05D7/24***

- cooperative:

Application number: JP20080265660 20081014 Global Dossier

Priority number (s): JP20080265660 20081014

Abstract of JP2010094583 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming an organic thin film which is easily adaptable to various kinds or sizes of substrates and can uniformly clean even the substrate, whose structure is complicated three-dimension, and by which a cleaning liquid can easily be obtained and preserved for a long period. ;SOLUTION: The method of forming the organic thin film on the surface of the substrate has a process (A) of cleaning the substrate with an alkaline aqueous solution, in which the concentration of an alkaline material is 1-20 mass%, for 1-60 min. The process (A) can be carried out before or after a process (B) of forming the organic thin film. As the alkaline aqueous solution, it is not especially limited as long as it is an aqueous solution exhibiting alkalinity. For example, an aqueous solution containing an inorganic salt such as an alkali metal as the alkaline material is included. Potassium hydroxide or the like is used as the inorganic salt; alkanol amines are used as amines; and an ammonia aqueous solution or the like is used as ammoniums; and these are used singly or in combination thereof. ;COPYRIGHT: (C)2010,JPO&INPIT

Entegris, EX1004, p. 689

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-94583
(P2010-94583A)
(43)公開日　平成22年4月30日(2010.4.30)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
B05D	3/10	(2006.01)	B05D	3/10	F	4D075
B05D	1/18	(2006.01)	B05D	1/18		
B05D	1/20	(2006.01)	B05D	1/20		
B05D	1/28	(2006.01)	B05D	1/28		
B05D	1/26	(2006.01)	B05D	1/26	A	

審査請求 未請求　請求項の数 17　ＯＬ　（全 37 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2008-265660 (P2008-265660)
(22)出願日　平成20年10月14日 (2008.10.14)

(71)出願人　000004307
日本曹達株式会社
東京都千代田区大手町２丁目２番１号
(74)代理人　100107984
弁理士　廣田　雅紀
(74)代理人　100102255
弁理士　小澤　誠次
(74)代理人　100096482
弁理士　東海　裕作
(74)代理人　100123168
弁理士　大▲高▼　とし子
(74)代理人　100120086
弁理士　▲高▼津　一也
(74)代理人　100131093
弁理士　堀内　真

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機薄膜の製造方法

(57)【要約】
【課題】様々な種類や大きさの基材への対応が容易であって、基材が複雑な三次元構造体であっても基材をムラなく洗浄でき、洗浄液の入手が容易かつ長期保存が可能な、有機薄膜の製造方法を提供する。
【解決手段】基材表面に有機薄膜を形成する有機薄膜の製造方法であって、基材をアルカリ性物質の濃度が１～２０質量%であるアルカリ性水溶液で１～６０分間洗浄する工程（Ａ）を有する有機薄膜の製造方法である。工程（Ａ）は、有機薄膜を形成する工程（Ｂ）の前でも後でもよい。
アルカリ性水溶液としては、アルカリ性を呈する水溶液であれば特に制限されず、例えば、アルカリ性物質としてアルカリ金属等の無機等を含有してなる水溶液が挙げられる。無機塩としては水酸化カリウム等、アミン類としてはアルカノールアミン類、アンモニウム類としてはアンモニア水溶液等を単独、又は組み合わせて使用する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項1】
基材表面に有機薄膜を形成する有機薄膜の製造方法であって、基材をアルカリ性物質の濃度が１～２０質量％であるアルカリ性水溶液で１～６０分間洗浄する工程（Ａ）を有することを特徴とする有機薄膜の製造方法。
【請求項2】
工程（Ａ）が、有機薄膜を形成させる工程（Ｂ）の前であることを特徴とする請求項１に記載の有機薄膜の製造方法。
【請求項3】
工程（Ｂ）が、真空蒸着法、液相成長法、化学気相成長法、ラングミュア法、スパッタリング法、ディップ法、スプレーコート、スピンコート、ローラーコート、刷毛塗り及びスクリーン印刷からなる群から選ばれる少なくとも１種の方法を用いることを特徴とする請求項２に記載の有機薄膜の製造方法。
【請求項4】
工程（Ｂ）が、少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物を含有する有機溶媒溶液に、ディップ法を用いて前記基材を浸漬させることを含む工程（Ｂ－１）であることを特徴とする請求項２又は３に記載の有機薄膜の製造方法。
【請求項5】
基材を蒸留水で洗浄する工程（Ｃ）、及び／又は基材を有機溶媒で洗浄する工程（Ｄ）を、工程（Ａ）より前及び／又は後にさらに有することを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法。
【請求項6】
少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤．及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物を含有する有機溶媒溶液に接触させた基材を有機溶媒で洗浄する工程（Ｅ）、工程（Ｅ）で洗浄した基材を乾燥する工程（Ｆ）を、工程（Ｂ）より後にさらに有することを特徴とする請求項２～５のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法。
【請求項7】
少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式（Ｉ）
$R^1{}_nMX_{m-n}$　　（Ｉ）
〔式中、R^1は、置換基を有していてもよい炭素数１～３０の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数１～３０のハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭素数１～３０の炭化水素基、又は連結基を含む炭素数１～３０のハロゲン化炭化水素基を表し、Ｍは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属原子を表し、Ｘは、水酸基又は加水分解性基を表し、ｍはＭの原子価を表す。ｎは、１から（ｍ－１）のいずれかの正整数を表し、ｎが２以上の場合、R^1は、同一でも相異なっていてもよい。（ｍ－ｎ）が２以上の場合、Ｘは同一であっても、相異なっていてもよいが、Ｘのうち、少なくとも一個は加水分解性基である。〕で表される化合物であることを特徴とする請求項４～６のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法。
【請求項8】
式（Ｉ）で表される化合物が、式（ＩＩ）
【化1】

$$(R^{23})(R^{22})(R^{21})C-\left[C(R^{31})(R^{32})\right]_p-(R^4)_q-MY_rX_{m-r-1} \qquad (II)$$

〔式中、Ｍ、Ｘ及びｍは前記と同じ意味を表す。R^{21}～R^{23}、R^{31}及びR^{32}は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、R^4は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、又はケイ素原子及び／若しくは酸素原子を含む２価の連結

Entegris, EX1004, p. 691

基を表す。Ｙは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基を表す。ｐは０又は自然数を表し、ｑは０又は１を表す。ｐが２以上のとき、式：Ｃ（Ｒ^{31}）（Ｒ^{32}）で表される基は同一であっても異なっていてもよい。ｒは０又は１から（ｍ－２）のいずれかの正整数を表し、ｒが２以上のとき、Ｙは同一でも相異なっていてもよく、（ｍ－ｒ－１）が２以上のとき、Ｘは同一でも相異なっていてもよい。但し、Ｙ及びＸのうち、少なくとも一個は水酸基又は加水分解性基である。）で表される化合物であることを特徴とする請求項７に記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項9】

金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物が、金属酸化物；金属水酸化物；金属アルコキシド類；キレート化又は配位化された金属化合物；金属アルコキシド類部分加水分解生成物；金属アルコキシド類を該金属アルコキシド類の２倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物；シラノール縮合触媒から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項７又は８に記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項10】

金属酸化物；金属水酸化物；金属アルコキシド類；キレート化又は配位化された金属化合物；金属アルコキシド類部分加水分解生成物；金属アルコキシド類を該金属アルコキシド類の２倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及びシラノール縮合触媒における金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも１種以上であることを特徴とする請求項９に記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項11】

工程（Ｂ－１）において、有機溶媒溶液が、所定の範囲内の水分含量に調整され、かつ保持された有機溶媒溶液であることを特徴とする請求項４～１０のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項12】

所定の範囲内の水分含量における所定の範囲が、３０～１０００ｐｐｍの範囲であることを特徴とする請求項１１に記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項13】

有機溶媒溶液の有機溶媒が、炭化水素系溶媒又はフッ化炭素系溶媒であることを特徴とする請求項４～１２のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項14】

基材が、金属、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、紙、繊維、プラスチック及び鉱物からなる群から選ばれる少なくとも一種から構成されていることを特徴とする請求項１～１３のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項15】

有機薄膜が、単分子膜であることを特徴とする請求項１～１４のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項16】

単分子膜が、化学吸着膜及び／又は自己集合膜であることを特徴とする請求項１～１５のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項17】

工程（Ｂ－１）の有機溶媒溶液中において、少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を含む集合体が形成されていることを特徴とする請求項４～１６のいずれか記載の有機薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機薄膜の製造方法に関するものであり、特に、基材をアルカリ性水溶液で洗浄する工程を含む、有機薄膜の製造方法に関するものである。

【背景技術】
【0002】
基板等の基材表面に有機薄膜を形成する方法として、様々な方法が知られている。例えば、特許文献１には、活性水素を含む基材の表面上への化学吸着膜製造方法において、少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、金属酸化物、または金属アルコキシド部分加水分解生成物と水で処理した溶液を、前記基材表面に接触させる工程を有することを特徴とする化学吸着膜の製造方法が開示されている。また、特許文献２には、金属原子上に炭化水素基、加水分解性基または水酸基を有する金属化合物、金属系触媒、水を含む有機溶媒溶液を基板に接触させる工程を含む有機薄膜製造方法において、該溶液中の該金属化合物濃度を５～１５ミリモル／ｋｇの範囲とし、金属系触媒を酸化物換算で該金属化合物に対して１～２０モル％の範囲とし、該溶液中の水の濃度を５０～５００ｐｐｍの範囲とすることを特徴とする有機薄膜製造方法が開示されている。
【0003】
これらの有機薄膜を製造する際、基材表面に有機薄膜を形成させる前に、基材表面の有機物を分解させたり、基材表面に酸化被膜を形成させたりする目的で、一般的に基材にＵＶ／オゾン洗浄が施されることが知られている。また特許文献３には、基材の洗浄にオゾン水又は過酸化水素水を用いた有機薄膜の製造方法が開示されている。さらには基板をアルカリ性の洗浄液で処理することも良く知られている。
【0004】
しかし、基材表面に有機薄膜を形成する有機薄膜の製造において、ＵＶ／オゾン洗浄工程を施す場合には、特別に高価な装置が必要であり、また作業員自らが基材を該装置に設置し、その処理後に該装置から該基材を取り出す必要があり、有機薄膜の製造工程において、自動化することができない工程であった。さらに複雑な三次元構造体では洗浄困難であった。オゾン水や過酸化水素水を洗浄剤として用いる場合にはその洗浄剤の有効期間が短く、特にオゾン水は調整直後に使用しなければならない等、その使用に不便な点があった。またアルカリ性の洗浄液では銅などの金属基板では腐食が生じてしまい、一部の金属基板では洗浄に不適であった。
【0005】
【特許文献1】国際公開第０３／０７６０６４号パンフレット
【特許文献2】特開２００５－１７７５３３号公報
【特許文献3】特開２００７－１２５５４８号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【0006】
本発明の課題は、様々な種類や大きさの基材への対応が容易であって、基材が複雑な三次元構造体であっても基材をムラなく洗浄でき、洗浄液の入手が容易かつ長期保存が可能な、有機薄膜の製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【0007】
本発明者らは、基材表面に有機薄膜を形成する有機薄膜の製造方法において、基材の洗浄に入手が容易かつ長期保存が可能なアルカリ水溶液用いて、その処理条件を検討することにより様々な種類や大きさの基材への対応が容易であって、かつ基材が複雑な三次元構造体であっても基材をムラなく洗浄することが可能な、有機薄膜の製造方法が得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。
【0008】
すなわち本発明は、
（１）基材表面に有機薄膜を形成する有機薄膜の製造方法であって、基材をアルカリ性物質の濃度が１～２０質量％であるアルカリ性水溶液で１～６０分間洗浄する工程（Ａ）を有することを特徴とする有機薄膜の製造方法、
（２）工程（Ａ）が、有機薄膜を形成させる工程（Ｂ）の前であることを特徴とする上記

（１）に記載の有機薄膜の製造方法、
（３）工程（Ｂ）が、真空蒸着法、液相成長法、化学気相成長法、ラングミュア法、スパッタリング法、ディップ法、スプレーコート、スピンコート、ローラーコート、刷毛塗り及びスクリーン印刷からなる群から選ばれる少なくとも１種の方法を用いることを特徴とする上記（２）に記載の有機薄膜の製造方法。
（４）工程（Ｂ）が、少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物を含有する有機溶媒溶液に、ディップ法を用いて前記基材を浸漬させることを含む工程（Ｂ－１）であることを特徴とする上記（２）又は（３）に記載の有機薄膜の製造方法、
（５）基材を蒸留水で洗浄する工程（Ｃ）、及び／又は基材を有機溶媒で洗浄する工程（Ｄ）を、工程（Ａ）より前及び／又は後にさらに有することを特徴とする上記（１）～（４）のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法、
（６）少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物を含有する有機溶媒溶液に接触させた基材を有機溶媒で洗浄する工程（Ｅ）、工程（Ｅ）で洗浄した基材を乾燥する工程（Ｆ）を、工程（Ｂ）より後にさらに有することを特徴とする上記（２）～（５）のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法、
（７）少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式（Ｉ）
$R^1{}_nMX_{m-n}$　　（Ｉ）
〔式中、R^1は、置換基を有していてもよい炭素数１～３０の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数１～３０のハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭素数１～３０の炭化水素基、又は連結基を含む炭素数１～３０のハロゲン化炭化水素基を表し、Ｍは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属原子を表し、Ｘは、水酸基又は加水分解性基を表し、ｍはＭの原子価を表す。ｎは、１から（ｍ－１）のいずれかの正整数を表し、ｎが２以上の場合、R^1は、同一でも相異なっていてもよい。（ｍ－ｎ）が２以上の場合、Ｘは同一であっても、相異なっていてもよいが、Ｘのうち、少なくとも一個は加水分解性基である。〕で表される化合物であることを特徴とする上記（４）～（６）のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法、
（８）式（Ｉ）で表される化合物が、式（ＩＩ）
【化1】

$$(R^{23})(R^{22})(R^{21})C-\left[-C(R^{31})(R^{32})\right]_p-\left(R^4\right)_q-MY_rX_{m-r-1} \qquad (II)$$

〔式中、Ｍ、Ｘ及びｍは前記と同じ意味を表す。R^{21}～R^{23}、R^{31}及びR^{32}は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、R^4は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、又はケイ素原子及び／若しくは酸素原子を含む２価の連結基を表す。Ｙは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基を表す。ｐは０又は自然数を表し、ｑは０又は１を表す。ｐが２以上のとき、式：Ｃ（R^{31}）（R^{32}）で表される基は同一であっても異なっていてもよい。ｒは０又は１から（ｍ－２）のいずれかの正整数を表し、ｒが２以上のとき、Ｙは同一でも相異なっていてもよく、（ｍ－ｒ－１）が２以上のとき、Ｘは同一でも相異なっていてもよい。但し、Ｙ及びＸのうち、少なくとも一個は水酸基又は加水分解性基である。〕で表される化合物であることを特徴とする上記（７）に記載の有機薄膜の製造方法、
（９）金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物が、金属酸化物；金属水酸化物；金属アルコキシド類；キレート化又は配位化された金属化合物；金属アルコキシド類部分加水分解生成物；金属アルコキシド類を該金属アルコキシド類の２倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物；シラノール縮合触媒から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする上記（７）又は（８）に記載の有機薄膜の製造方法、
（１０）金属酸化物；金属水酸化物；金属アルコキシド類；キレート化又は配位化された

Entegris, EX1004, p. 694

金属化合物；金属アルコキシド類部分加水分解生成物；金属アルコキシド類を該金属アルコキシド類の２倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及びシラノール縮合触媒における金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも１種以上であることを特徴とする上記（９）に記載の有機薄膜の製造方法、
（１１）工程（Ｂ－１）において、有機溶媒溶液が、所定の範囲内の水分含量に調整され、かつ保持された有機溶媒溶液であることを特徴とする上記（４）～（１０）のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法、
（１２）所定の範囲内の水分含量における所定の範囲が、３０～１０００ｐｐｍの範囲であることを特徴とする上記（１１）に記載の有機薄膜の製造方法、
（１３）有機溶媒溶液の有機溶媒が、炭化水素系溶媒又はフッ化炭素系溶媒であることを特徴とする上記（４）～（１２）のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法。
（１４）基材が、金属、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、紙、繊維、プラスチック及び鉱物からなる群から選ばれる少なくとも一種から構成されていることを特徴とする上記（１）～（１３）のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法、
（１５）有機薄膜が、単分子膜であることを特徴とする上記（１）～（１４）のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法、
（１６）単分子膜が、化学吸着膜及び／又は自己集合膜であることを特徴とする上記（１）～（１５）のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法、及び、
（１７）工程（Ｂ－１）の有機溶媒溶液中において、少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を含む集合体が形成されていることを特徴とする上記（４）～（１６）のいずれか記載の有機薄膜の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明の有機薄膜の製造方法は、様々な種類や大きさの基材への対応が容易であって、基材が複雑な三次元構造体であっても基材をムラなく洗浄でき、洗浄液の入手が容易かつ長期保存が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の有機薄膜の製造方法は、基材表面に有機薄膜を形成する有機薄膜の製造方法であって、基材をアルカリ性物質の濃度が１～２０質量％のアルカリ水溶液で１～６０分洗浄する工程（Ａ）を有することを特徴とする。基材をアルカリ水溶液で洗浄すると、基材表面に付着した脂質が分解されると共に、基材表面が活性化される。

【0011】

本発明におけるアルカリ性水溶液とは、アルカリ性を呈する水溶液であれば特に制限されない。例えば、アルカリ性物質としてアルカリ金属等の無機塩、アミン類、アンモニウム類等を含有してなる水溶液があげられる。無機塩としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム等があげられる。アミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類、アンモニウム類としては、アンモニア水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を単独、又は組み合わせて使用する。また、必要であれば界面活性剤やアルコール、ケトンなど水溶性有機溶媒やオゾン水、過酸化水素水を本発明の目的の範囲内で混合して使用してもよい。

【0012】

本発明におけるアルカリ性水溶液のアルカリ性物質濃度は、１～２０質量％の範囲内であることが好ましく、１～１０質量％の範囲内であることがより好ましい。

【0013】

本発明において基材をアルカリ性水溶液で洗浄する方法は、基材をアルカリ性水溶液に接触させる限り特に制限はされず、例えば、基材にアルカリ性水溶液をスプレーするなどして掛けてもよいし、アルカリ性水溶液中に基材を浸漬してもよい。基材とアルカリ性水

溶液を接触させる時間は、特に制限されないが、基材の洗浄処理の効率と洗浄効果および耐腐食性とのバランスの観点から、１～６０分であることが好ましく、５～３０分の範囲であることがより好ましい。また、より優れた洗浄効果が得られることから、基材をアルカリ性水溶液に浸漬した状態で、超音波処理することが好ましい。超音波処理の条件は特に制限されないが、周波数２５～３０ＫＨｚ、処理時間１～２０分、温度２０～２５℃での処理が好ましく挙げられる。

【0014】

本発明の有機薄膜の製造方法において、工程（Ａ）は、有機薄膜を形成する工程（Ｂ）の前でも後でもよい。

本発明における「有機薄膜を形成させる工程」は、有機薄膜を形成させる工程である限り特に制限はないが、真空蒸着法、液相成長法、化学気相成長法、ラングミュア法、スパッタリング法、ディップ法（浸漬法）、スプレーコート、スピンコート、ローラーコート、刷毛塗り及びスクリーン印刷からなる群から選ばれる少なくとも１種の方法を用いることが好ましい。

【0015】

真空蒸着法とは、真空中において、薄膜物質（薄膜の材料となる物質）を加熱して蒸発させ、蒸発温度より低い温度の基材表面で凝結．固化させ薄膜にする方法である。また、液相成長法とは、薄膜物質を過飽和状態になるように高温で溶媒に溶解させ、その溶液に基材を接触させつつ、その溶液を冷却することにより、基材上に薄膜物質の結晶を析出させて薄膜を形成させる方法である。化学気相成長法とは、薄膜物質を含むガスに、熱や光によってエネルギーを与えたり、高周波でプラズマ化したりすることにより、薄膜物質をラジカル化させて反応性を上昇させ、それを基材表面に吸着させて薄膜を形成させる方法である。ラングミュア法とは、水面上に作った単分子膜を一層ずつ固体基材の表面に移しとり、基材上に分子層を累積していく方法である。スパッタリング法とは、固体の薄膜物質（ターゲット物質）に、加速されたイオンを照射するとターゲット物質表面に原子・分子が外部に放出される性質を利用して、基材表面にターゲット物質を付着させて薄膜を形成させる方法である。ディップ法とは、薄膜物質を含む溶液に基材を浸漬させて、基材表面に薄膜を形成させる方法である。スプレーコートとは、薄膜物質を含む溶液を基材にスプレーすることにより基材表面に薄膜を形成させる方法である。スピンコートとは、円盤上に設置した基材に薄膜物質溶液をのせ、円盤を回転させる事によりこれを均一な液膜とし、これを焼成し薄膜を形成させる方法である。ローラーコートとは、ローラーで有機薄膜物質溶液を基材表面上に薄く塗布し薄膜を形成させる方法である。刷毛塗りとは、刷毛で有機薄膜物質溶液を基材表面上に薄く塗布し薄膜を形成させる方法である。スクリーン印刷とは、枠に張ったスクリーン(布)の上から、薄膜物質(ペースト)をのせ、加圧しながら摺動することにより基材上の薄膜を形成させる方法である。

また、ディップ法の場合において、基材を有機溶媒溶液に浸漬する時間は基材の種類等にも左右され、一概にはいえないが、５分～２４時間とすることができ、５分～１０時間が好ましい。

有機薄膜を形成させるときに用いる有機薄膜材料は、特に制限されないが、例えば、金属系界面活性剤、金属酸化物等が挙げられ、中でも金属界面活性剤が好ましく挙げられる。

【0016】

また、工程（Ｂ）は、少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物を含有する有機溶媒溶液に、ディップ法を用いて前記基材を接触させることを含む工程（Ｂ－１）であることが好ましい。これにより、不純物がより少ないより緻密な有機薄膜をより迅速に形成することができる。

【0017】

有機溶媒溶液に基材を接触させる工程は、一度に長い時間行ってもよいし、複数回に分けて短時間で行ってもよい。また、有機薄膜の形成を促進するために超音波を用いることもできる。

Entegris, EX1004, p. 696

【0018】
有機溶媒溶液に基材を接触させる際の有機溶媒溶液の温度は、該溶液が安定性を保てる範囲であれば特に制限されないが、通常、室温から溶液の調製に用いた溶媒の還流温度までの範囲である。有機溶媒溶液を接触に好適な温度とするには、該有機溶媒溶液を加熱してもよいし、基材そのものを加熱してもよいし、その両方を加熱してもよい。
【0019】
本発明における工程（Ｂ－１）中の、少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤としては、少なくとも１以上の加水分解可能な官能基と疎水性基とを同一分子内に有するものであれば、特に制限されないが、基材表面上の活性水素と反応して結合を形成することができる加水分解性基を有するものが好ましい。尚、活性水素と反応して結合を形成することができる他の官能基として、水酸基を例示することができる。少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤として、具体的には、前記式（Ｉ）で表される化合物を好ましく例示することができる。
【0020】
前記式（Ｉ）中、R^1は置換基を有していてもよい炭素数１～３０の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数１～３０のハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭素数１～３０の炭化水素基、又は連結基を含む炭素数１～３０のハロゲン化炭化水素基を表し、より好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数１０～３０の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数１０～３０のハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭素数１０～３０の炭化水素基、又は連結基を含む炭素数１０～３０のハロゲン化炭化水素基を表す。
【0021】
前記置換基を有していてもよい炭素数１～３０の炭化水素基の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ｔ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、イソヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基等の炭素数１～３０のアルキル基；炭素数１～３０のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；等が挙げられる。
【0022】
前記置換基を有していてもよい炭素数１～３０のハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基としては、炭素数１～３０のハロゲン化アルキル基、炭素数１～３０のハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アリール基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。具体的には、上記例示した炭化水素基中の水素原子の１個以上がフッ素原子、塩素原子又は臭素原子等のハロゲン原子に置換された基が挙げられる。
【0023】
これらの中でも、前記炭素数１～３０のハロゲン化炭化水素基としては、炭素数１～３０のアルキル基中の水素原子の２個以上がハロゲン原子に置換された基が好ましく、炭素数１～３０のアルキル基中の水素原子の２個以上がフッ素原子に置換されたフッ素化アルキル基がより好ましい。また、フッ素化アルキル基が分岐構造を有する場合には、分岐部分は炭素数１～４、好ましくは炭素数１～２の短鎖であるのが好ましい。
【0024】
フッ素化アルキル基としては、末端炭素原子にフッ素原子が１個以上結合した基が好ましく、末端炭素原子にフッ素原子が３個結合したCF_3基部分を有する基がより好ましく、末端が、フッ素原子が置換しない炭化水素基で内部の炭素鎖にフッ素原子が置換した炭素鎖であっても構わない。末端部分に、アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子に置換されたペルフルオロアルキル部分を有し、かつ後述する金属原子Ｍとの間に、$-(CH_2)_h-$（式中、ｈは１～６の整数を表し、好ましくは２～４の整数である。）で表されるアルキレン基を有する基が特に好ましい。
【0025】
フッ素化アルキル基中のフッ素原子数は、［（フッ素化アルキル基中のフッ素原子数）

Entegris, EX1004, p. 697

／（フッ素化アルキル基に対応する同一炭素数のアルキル基中に存在する水素原子数）×１００］％で表現したときに、６０％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましい。

【0026】

前記置換基を有していてもよい炭素数１～３０の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数１～３０のハロゲン化炭化水素基の置換基としては、カルボキシル基；アミド基；イミド基；エステル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；または水酸基等が挙げられる。これらの置換基の数は０～３であることが好ましい。

【0027】

連結基を含む炭素数１～３０の炭化水素基の炭化水素基としては、具体的には、前記置換基を有していてもよい炭素数１～３０の炭化水素基の炭化水素基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0028】

また、連結基を含む炭素数１～３０のハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基としては、具体的には、前記置換基を有していてもよい炭素数１～３０のハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0029】

前記連結基は、炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基の炭素－炭素結合間、又は炭化水素基の炭素と後述する金属原子Ｍとの間に存在するのが好ましい。

【0030】

連結基の具体例としては、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－、－ＣＯ－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－又は－Ｃ（＝Ｏ）NR^{51}－（式中、R^{51}は、水素原子；メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基；を表す。）等が挙げられる。

【0031】

これらの中でも、R^1としては、撥水性、耐久性の観点から、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数１～３０のフッ素化アルキル基、又は連結基を含むフッ素化アルキル基であるのが好ましい。

【0032】

R^1のより好ましい具体例としては、CH_3－、CH_3CH_2－、$(CH_3)_2CH$－、$(CH_3)_3C$－、$CH_3(CH_2)_2$－、$CH_3(CH_2)_3$－、$CH_3(CH_2)_4$－、$CH_3(CH_2)_5$－、$CH_3(CH_2)_6$－、$CH_3(CH_2)_7$－、$CH_3(CH_2)_8$－、$CH_3(CH_2)_9$－、$CH_3(CH_2)_{10}$－、$CH_3(CH_2)_{11}$－、$CH_3(CH_2)_{12}$－、$CH_3(CH_2)_{13}$－、$CH_3(CH_2)_{14}$－、$CH_3(CH_2)_{15}$－、$CH_3(CH_2)_{16}$－、$CH_3(CH_2)_{17}$－、$CH_3(CH_2)_{18}$－、$CH_3(CH_2)_{19}$－、$CH_3(CH_2)_{20}$－、$CH_3(CH_2)_{21}$－、$CH_3(CH_2)_{22}$－、$CH_3(CH_2)_{23}$－、$CH_3(CH_2)_{24}$－、$CH_3(CH_2)_{25}$－、CF_3－、CF_3CF_2－、$(CF_3)_2CF$－、$(CF_3)_3C$－、$CF_3(CH_2)_2$－、$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2$－、$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2$－、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2$－、$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_3$－、$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_3$－、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3$－、$CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_2$－、$CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_3$－、$CF_3(CF_2)_7O(CF_2)_2(CH_2)_2$－、$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_2$－、$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_3$－、$CF_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CONH(CH_2)_3$－、

$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2$－、$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2$－、$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2$－、$CH_3(CF_2)_{10}(CH_2)_2$－、$CH_3(CF_2)_{11}(CH_2)_2$－、$CH_3(CF_2)_{12}(CH_2)_2$－、$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_3$－、$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_3$－、$CH_3(CF_2)_{11}(CH_2)_3$－、$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2$－、$CH_3CH_2(CF_2)_8(CH_2)_2$－、$CH_3CH_2(CF_2)_{10}(CH_2)_2$－、$CH_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)$

Entegris, EX1004, p. 698

$_2$－、$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2O(CH_2)_3$－、$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2O(CH_2)_3$－、$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2O(CH_2)_3$－、$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2O(CH_2)_3$－、$CH_3(CF_2)_6CONH(CH_2)_3$－、$CH_3(CF_2)_8CONH(CH_2)_3$－、$CH_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CONH(CH_2)_3$－、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】

Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる１種の原子を表す。これらの中でも、原料の入手容易性、反応性等の観点からケイ素原子が特に好ましい。

【0034】

Xは、水酸基又は加水分解性基を表し、加水分解性基としては、水と反応して分解する基であれば特に制約されない。具体的には、置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルコキシ基；置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基（ただし、アルコキシ基を除く）；置換基を有していてもよいアシルオキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；イソシアネート基；シアノ基；アミノ基；またはアミド基等を例示することができる。

【0035】

炭素数１～６のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0036】

アシルオキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ｎ－プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、ｎ－ブチルカルボニルオキシ基、プロパノイルオキシ基、脂環式炭化水素オキシ基；シクロプロピルオキシ基、シクロプロピルメチルオキシ、シクロヘキシル基、ノルボニルオキシ基等、アルケニルオキシ基；アリルオキシ基等、アルキニルオキシ基；プロパルギルオキシ基等、アラルキルオキシ基；プロパルギルオキシ基等、アラルキルオキシ基；ビニルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等、芳香族炭化水素オキシ基；フェノキシ基、ナフチルオキシ基等、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

【0037】

炭化水素オキシ基の炭化水素としては、炭素数１～３０のアルケニル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基などが挙げられる。

Ｘ中の「置換基を有しても良い」の置換基としては、カルボキシル基、アミド基、イミド基、エステル基、水酸基等が挙げられる。

Ｘとしては、特に、水酸基、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシ基、アシルオキシ基、又はイソシアネート基が好ましく、炭素数１～４のアルコキシ基又はアシルオキシ基がより好ましい。

【0038】

ｍは、金属原子Ｍの原子価を表す。

【0039】

ｎは、１から（ｍ－１）のいずれかの正の整数を表す。高密度の有機薄膜を製造する上では、ｎは１であるのが好ましい。ｎが２以上のとき、R^1は同一であっても相異なっていてもよい。また、（ｍ－ｎ）が２以上のとき、Ｘは同一であっても相異なっていてもよいが、Ｘのうち少なくとも一個は加水分解性基であることが好ましい。

【0040】

式（Ｉ）で表される化合物中、好ましい態様の一つとして、式（II）で表される化合物を例示することができる。式（II）中、Ｍ、Ｘ及びｍは、式（Ｉ）における意味と同じ意味を表す。R^{21}～R^{23}、R^{31}及びR^{32}は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表す。ｐは０又は自然数を表し、ｑは０又は１を表す。ｐが２以上のとき、式：Ｃ

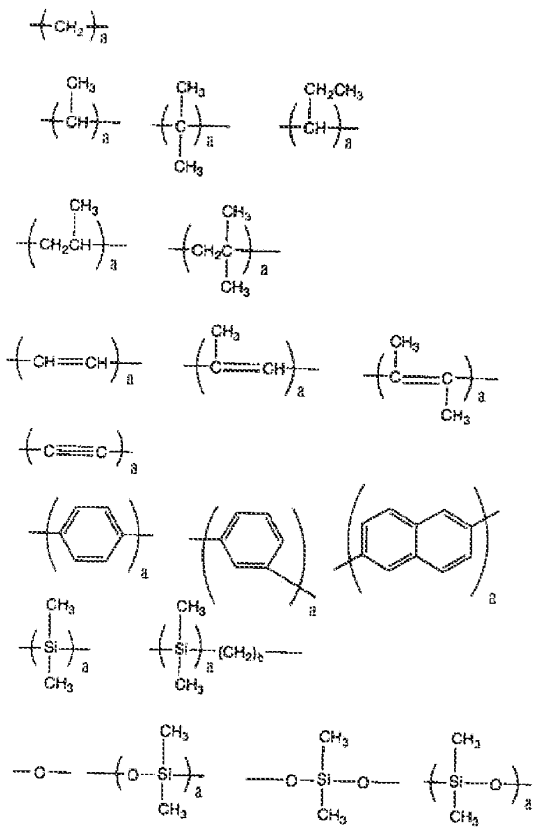
（Ｒ３１）（Ｒ３２）で表される基は同一であっても異なっていてもよい。

【0041】

式（II）中、Ｒ４は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、または、ケイ素原子及び／または酸素原子を含む２価官能基を表す。具体的には、下記式に示す官能基を例示することができる。

【0042】

【化2】



【0043】

上記式中、ａ及びｂは１以上の任意の自然数を表す。

Ｙは、水素原子；メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ｔ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、イソヘキシル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基等のアルコキシ基；アルキル基の一部又はすべての水素原子がフッ素原子に置換された含フッ素アルキル基；又はアルコキシ基の一部若しくはすべての水素原子がフッ素原子に置換された含フッ素アルコキシ基；等を表す。

【0044】

ｒは、０又は１から（ｍ－２）のいずれかの正整数を表すが、高密度の吸着膜を製造するためには、ｒは０であることが好ましい。ｒが２以上の場合に、Ｙは、それぞれ同一でも相異なっていてもよい。（ｍ－ｒ－１）が２以上の場合に、Ｘは、それぞれ同一でも相

異なっていてもよい。但し、Y及びXのうち、少なくとも一個は水酸基又は加水分解性基である。

【0045】

式（Ｉ）で表される化合物の具体例としては、下記に示すものが挙げられる。なお、以下においては、金属原子Mがケイ素原子である化合物を代表例として示しているが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、加水分解性基についても、例示した官能基に限定されず他の加水分解性基が結合したものであってもよい。

【0046】

$CH_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$

$CF_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$

$CH_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$

$CH_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OCH_3)_3$

$CH_3COO(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_7-(CH=CH)_3-Si(OCH_3)_3$

$CH_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$

$CH_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$

$CH_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OC_2H_5)_3$

$CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OC_2H_5)_3$

$CH_3COO(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$

$CF_3COO(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$

$CF_3COO(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$

$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$

$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$

$CF_3(CF_2)_7(CH=CH)_3Si(OC_2H_5)_3$

$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$

$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$

$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$

$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)_2(OCH_3)$

【0047】

$CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$CF_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)-CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

【0048】

$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$

$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$

$CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$
$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)_2$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)_2$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)_2$
$CF_3(CF_2)_4(CF_2)_2(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$
$CF_3(CF_2)_4(CF_2)_2(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)_2$
$CF_3(CF_2)_4(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)_2$
$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$
$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)_2$
$CF_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)-$
$CONH(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)_2$
$CH_3(CH_2)_7Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(NCO)_3$
$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2Si(NCO)_3$
$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(NCO)_3$
$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$
$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2Si(NCO)_3$
$CH_3CH_2(CF_2)_8(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$
$CH_3CH_2(CF_2)_8(CH_2)_2Si(NCO)_3$
$CH_3CH_2(CF_2)_{10}(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CF_2)_6CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CF_2)_8CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
$CH_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)-$
$CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

【0049】

$CH_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_1(OH)_2$
$CH_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3COO(CH_2)_{15}Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_7(CH=CH)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)(OH)_2$
$CH_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)(OH)_2$
$CH_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OC_2H_5)(OH)_2$
$CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OC_2H_5)(OH)_2$
$CH_3COO(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)(OH)_2$
$CF_3COO(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)(OH)_2$
$CF_3COO(CH_2)_{15}Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OC_2H_5)(OH)_2$

$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H_5)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OC_2H_5)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_7(CH=CH)_3Si(OC_2H_5)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(CH_3)(OH)_2$

【0050】

$CH_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3COO(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_7(CH=CH)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_2(OH)$
$CH_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OC_2H_5)_2(OH)$
$CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OC_2H_5)_2(OH)$
$CH_3COO(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_2(OH)$
$CF_3COO(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_2(OH)$
$CF_3COO(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_2(OH)$

【0051】

$CF_3(CF_2)_7(CH=CH)_3Si(OC_2H_5)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)(OC_2H_5)(OH)$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$

【0052】

$CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CONH($
$CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$

【0053】

$CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$

$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CF_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$

【0054】

$CH_3(CH_2)_7Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(NCO)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2Si(NCO)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(NCO)(OH)_2$
$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2Si(NCO)(OH)_2$
$CH_3CH_2(CF_2)_8(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3CH_2(CF_2)_8(CH_2)_2Si(NCO)(OH)_2$
$CH_3CH_2(CF_2)_{10}(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_6CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_8CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)(OH)_2$

【0055】

$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CF_3(CF_2)_4(CF_2)_2(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CF_3(CF_2)_4(CF_2)_2(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CF_3(CF_2)_4(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CF_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CONH(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CH_3(CH_2)_7Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$

$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)(OH)$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(NCO)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2Si(NCO)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(NCO)_2(OH)$
$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2Si(NCO)_2(OH)$
$CH_3CH_2(CF_2)_8(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3CH_2(CF_2)_8(CH_2)_2Si(NCO)_2(OH)$
$CH_3CH_2(CF_2)_{10}(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_6CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_8CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$
$CH_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CONH($
$CH_2)_3Si(OCH_3)_2(OH)$

【0056】

$CH_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OH)_3$
$CF_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OH)_3$
$CH_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OH)_3$
$CH_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OH)_3$
$CH_3COO(CH_2)_{15}Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_7(CH=CH)_3Si(OH)_3$
$CH_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OH)_3$
$CH_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OH)_3$
$CH_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OH)_3$
$CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OH)_3$
$CH_3COO(CH_2)_{15}Si(OH)_3$
$CF_3COO(CH_2)_{15}Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_7(CH=CH)_3Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)_2(OH)$
$CF_3(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OH)_3$

$CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CONH(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CH_3(CH_2)_7Si(OH)_3$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CH_3CH_2(CF_2)_8(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CH_3CH_2(CF_2)_{10}(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CH_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OH)_3$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CH_3(CF_2)_6CONH(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CH_3(CF_2)_8CONH(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CH_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CONH(CH_2)_3Si(OH)_3$
$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2Si(CH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(CH_3)(OH)_2$
$CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_3Si(CH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_3Si(CH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3Si(CH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_4(CF_2)_2(CH_2)_2Si(CH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_4(CF_2)_2(CH_2)_3Si(CH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_4(CH_2)_2O(CH_2)_3Si(CH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_2Si(CH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_3Si(CH_3)(OH)_2$
$CF_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CONH(CH_2)_3Si(CH_3)(OH)_2$
$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)(OH)_2$

【0057】

これらの化合物は１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【0058】

本発明における工程（Ｂ－１）中の、少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物は、金属系界面活性剤の金属部分又は加水分解性基部分若しくは水酸基部分と、配位結合や水素結合等の化学結合をすることにより、前記金属系界面活性剤の加水分解性基又は水酸基を活性化させ、金属系界面活性剤の縮合を促進させる作用を有する化合物を意味する。工程（Ｂ－１）の金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物は、前述の作用を有している限り特に制限されないが、なかでも、金属酸化物；金属水酸化物；金属アルコキシド類；キレート化又は配位化された金属化合物；金属アルコキシド類部分加水分解生成物；金属アルコキシド類を２倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及びシラノール縮合触媒から群から選ばれる少なくとも１種の化合物が好ましく、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物がより好ま

しい。

【0059】

金属酸化物；金属水酸化物；金属アルコキシド類；キレート化又は配位化された金属化合物；金属アルコキシド類部分加水分解生成物；金属アルコキシド類を２倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及びシラノール縮合触媒における金属としては特に制限されないが、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも１種であるのが好ましく、チタン、ジルコニウム、アルミニウム又はケイ素であるのがより好ましく、チタン又はケイ素が特に好ましい。

【0060】

金属酸化物は、ゾル、ゲル、固体状等の何れの状態のものも使用することができる。ゲル、ゾルの製造方法は、特に限定されず、例えばシリカゾルを例にとると、珪酸ナトリウム溶液を陽イオン交換する方法、シリコンアルコキシドを加水分解する方法等を例示することができる。特に、有機溶媒中に安定に分散しているゾルが好ましく、さらに、ゾルの粒子径が１０～１００ｎｍの範囲であることがより好ましく、１０～２０ｎｍの範囲であることがさらに好ましい。ゾルの形状は特に限定されず、球状、細長い形状等、いずれのものも用いることができる。

【0061】

金属酸化物として、具体的には、メタノールシリカゾル、ＩＰＡ－ＳＴ、ＩＰＡ－ＳＴ－ＵＰ、ＩＰＡ－ＳＴ－ＺＬ、ＮＰＣ－ＳＴ－３０、ＤＭＡＣ－ＳＴ、ＭＥＫ－ＳＴ、ＭＩＢＫ－ＳＴ、ＸＢＡ－ＳＴ、ＰＭＡ－ＳＴ（以上、いずれも日産化学工業（株）社製オルガノシリカゾルの商品名を表す。）等を例示することができる。

【0062】

用いる金属酸化物の量は、化学吸着膜の形成を阻害しない量であれば特に制限されないが、金属系界面活性剤に対して触媒量用いることが好ましく、金属系界面活性剤１モル対して酸化物換算モル数で、０．００１～１モルの範囲で用いることがより好ましく、０．００１～０．２モルの範囲で用いることがさらに好ましい。これらの金属酸化物は１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【0063】

金属水酸化物としては、金属の水酸化物であれば、どのような製造方法で得られたものであってもよい。金属水酸化物の製造方法としては、後述の金属アルコキシド類を加水分解する方法、金属塩を金属水酸化物と反応させる方法等が挙げられる。また、金属水酸化物として市販されているものを、所望により精製して使用することもできる。

【0064】

金属アルコキシド類のアルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、含有酸化物濃度、有機物の脱離の容易さ、入手の容易さ等から、炭素数は１～４であることがより好ましい。本発明に用いる金属アルコキシド類の具体例としては、$Si(OCH_3)_4$、$Si(OC_2H_5)_4$、$Si(OC_3H_7-i)_4$、$Si(OC_4H_9-t)_4$等のケイ素アルコキシド；$Ti(OCH_3)_4$、$Ti(OC_2H_5)_4$、$Ti(OC_3H_7-i)_4$、$Ti(OC_4H_9)_4$等のチタンアルコキシド；$Ti[OSi(CH_3)_3]_4$、$Ti[OSi(C_2H_5)_3]_4$等のテトラキストリアルキルシロキシチタン；$Zr(OCH_3)_4$、$Zr(OC_2H_5)_4$、$Zr(OC_3H_7)_4$、$Zr(OC_4H_9)_4$等のジルコニウムアルコキシド；$Al(OCH_3)_4$、$Al(OC_2H_5)_4$、$Al(OC_3H_7-i)_4$、$Al(OC_4H_9)_3$等のアルミニウムアルコキシド；$Ge(OC_2H_5)_4$等のゲルマニウムアルコキシド；$In(OCH_3)_3$、$In(OC_2H_5)_3$、$In(OC_3H_7-i)_3$、$In(OC_4H_9)_3$等のインジウムアルコキシド；$Sn(OCH_3)_4$、$Sn(OC_2H_5)_4$、$Sn(OC_3H_7-i)_4$、$Sn(OC_4H_9)_4$等のスズアルコキシド；$Ta(OCH_3)_5$、$Ta(OC_2H_5)_5$、$Ta(OC_3H_7-i)_5$、$Ta(OC_4H_9)_5$等のタンタルアルコキシド；$W(OCH_3)_6$、$W(OC_2H_5)_6$、$W(OC_3H_7-i)_6$、$W(OC_4H_9)_6$等のタングステンアルコキシド；Ｚｎ（

$OC_2H_5)_2$等の亜鉛アルコキシド；$Pb(OC_4H_9)_4$等の鉛アルコキシド；等が挙げられる。これらの金属アルコキシド類は１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【0065】

また本発明においては、金属アルコキシド類として、２種以上の金属アルコキシド類の反応により得られる複合アルコキシド、１種もしくは２種以上の金属アルコキシド類と、１種もしくは２種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシド、及びこれらの組み合わせを用いることもできる。

【0066】

２種以上の金属アルコキシド類の反応により得られる複合アルコキシドとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のアルコキシドと、遷移金属のアルコキシドとの反応により得られる複合アルコキシドや、第３Ｂ族元素の組合せにより錯塩の形で得られる複合アルコキシド等を例示することができる。

【0067】

その具体例としては、$BaTi(OR)_6$、$SrTi(OR)_6$、$BaZr(OR)_6$、$SrZr(OR)_6$、$LiNb(OR)_6$、$LiTa(OR)_6$、及び、これらの組合せ、$LiVO(OR)_4$、$MgAl_2(OR)_8$、$(RO)_3SiOAl(OR')_2$、$(RO)_3SiOTi(OR')_3$、$(RO)_3SiOZr(OR')_3$、$(RO)_3SiOB(OR')_2$、$(RO)_3SiONb(OR')_4$、$(RO)_3SiOTa(OR')_4$等のケイ素アルコキシドと、前記金属アルコキシド類との反応物及びその縮重合物等が挙げられる。ここで、R及びR'はアルキル基等を表す。

【0068】

１種もしくは２種以上の金属アルコキシド類と１種もしくは２種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシドとしては、金属塩と金属アルコキシド類との反応により得られる化合物を例示することができる。

【0069】

金属塩としては、金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩等を、金属アルコキシド類としては、上述した金属アルコキシド類をそれぞれ例示することができる。

【0070】

用いる金属アルコキシド類の量は、化学吸着膜の形成を阻害しない量であれば特に制限されないが、金属系界面活性剤に対して触媒量用いることが好ましく、金属系界面活性剤１モル対して０．００１～１モルの範囲で用いることがより好ましく、０．００１～０．２モルの範囲で用いることがさらに好ましく、又は酸化物換算モル数で０．００１～１モルの範囲で用いることがより好ましく、０．００１～０．２モルの範囲で用いることがさらに好ましい。これらの金属アルコキシド類は１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【0071】

金属アルコキシド類部分加水分解生成物は、金属アルコキシド類を完全に加水分解する前に得られるものであって、例えば、金属酸化物ゾルの前駆体、またはオリゴマーの状態で存在するもの等を挙げることができる。

【0072】

金属アルコキシド類部分加水分解生成物としては、具体的には、有機溶媒中、酸、塩基及び分散安定化剤からなる群から選ばれる少なくとも１種の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有する分散質を好ましく例示することができる。この場合、分散質とは、分散系中に分散している微細粒子のことをいい、具体的には、コロイド粒子等を例示することができる。ここで凝集せずに安定に分散している状態とは、有機溶媒中、酸、塩基及び／又は分散安定化剤の非存在下、加水分解生成物の分散質が、凝結して不均質に分離していない状態をいい、好ましくは透明で均質な状態をいう。また透明とは、可視光における透過率が高い状態をいい、具体的には、分散質の濃度を酸化物換算で０．５重量％

Entegris, EX1004, p. 708

とし、石英セルの光路長を１ｃｍとし、対照試料を有機溶媒とし、光の波長を５５０ｎｍとする条件で測定した分光透過率で表して、好ましくは８０～１００％の透過率を表す状態をいう。加水分解生成物の分散質の粒子径は特に限定されないが、可視光における高い透過率を得るためには、１～１００ｎｍの範囲であることが好ましく、１～５０ｎｍの範囲であることがより好ましく、１～１０ｎｍの範囲であることがさらに好ましい。また、酸、塩基、分散安定化剤については、後述する。

【００７３】

金属アルコキシド類の部分加水分解生成物の製造方法としては、有機溶媒中、酸、塩基、及び／又は分散安定化剤の非存在下、上記例示した金属アルコキシド類に対し０．５～２．０倍モル未満の水を用い、－１００℃から有機溶媒還流温度範囲で加水分解する方法を好ましく例示することができる。

【００７４】

具体的には、（１）有機溶媒中、酸、塩基、及び／又は分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシド類に対し０．５～１．０倍モル未満の水を添加する方法、

（２）有機溶媒中、酸、塩基、及び／又は分散安定化剤の非存在下、加水分解が開始する温度以下、又は０℃以下、好ましくは－５０～－１００℃の範囲で、金属アルコキシド類に対し１．０～２．０倍モル未満の水を添加する方法、

（３）有機溶媒中、酸、塩基、及び／又は分散安定化剤の非存在下、水の添加速度を制御する、添加する水の濃度を水溶性溶媒等を用いて薄める等の方法により加水分解速度を制御しながら、金属アルコキシド類に対し０．５～２．０倍モル未満の水を室温で添加する方法、等を例示することができる。

【００７５】

上記（１）の方法においては、任意の温度で所定量の水で処理を行った後、加水分解を開始する温度以下、又は－２０℃以下の温度条件下で、水をさらに追加して反応を行うことができる。金属アルコキシド類と水との反応は、有機溶媒を用いずに直接金属アルコキシド類と水を混合することにより行うこともできるが、有機溶媒中で行うのが好ましい。具体的には、金属アルコキシド類の有機溶媒溶液に有機溶媒で希釈した水を添加する方法；水を懸濁若しくは溶解した有機溶媒中に、金属アルコキシド類、又はその有機溶媒溶液を添加する方法；のいずれの方法でも行うことができるが、前者の水を後から添加する方法が好ましい。用いる水は、中性であれば特に制限されないが純水または蒸留水を用いるのが好ましく、その量は、上記規定した範囲であれば特に制限されず、目的とする性質を有する分散質によって任意に選択することができる。

【００７６】

有機溶媒中の金属アルコキシド類の濃度は、急激な発熱を抑制し、撹拌が可能な流動性を有する範囲であれば特に限定されないが、５～３０重量％の範囲とすることが好ましい。

【００７７】

上記（１）の方法における金属アルコキシド類と水との反応温度は特に制限されないが、－１００～＋１００℃の範囲とすることができ、－２０℃から用いる有機溶媒又は加水分解によって脱離してくるアルコールの沸点の範囲とすることが好ましい。

【００７８】

上記（２）の方法における水の添加温度は、金属アルコキシド類の安定性に依存するものであり、加水分解開始温度以下、又は０℃以下の温度であれば特に限定されないが、金属アルコキシド類の種類によっては、金属アルコキシド類への水の添加を－５０℃～－１００℃の温度範囲で行うことが好ましい。また、低温で水を添加し、一定時間熟成した後、室温から用いた溶媒の還流温度で加水分解し、さらに脱水縮合反応を行うこともできる。

【００７９】

上記（３）の方法における金属アルコキシド類と水との反応は、特殊な冷却装置を用いなくても冷却可能な温度範囲、例えば、０℃から室温の範囲で、水の添加速度を制御する

Entegris, EX1004, p. 709

等の温度以外の方法により加水分解速度を制御することにより行うことができる。一定時間熟成した後、室温から用いる溶媒の還流温度で加水分解し、さらに脱水縮合反応を行うこともできる。

【0080】

用いる有機溶媒としては、その有機溶媒中で、金属アルコキシド類の加水分解生成物が、分散質となって分散できるものであるのが好ましく、金属系界面活性剤を水で処理する反応を低温で行うことができることから、水の溶解度が大きく、低温で凝固しない溶媒がより好ましい。用いる有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；メチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタンシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコーン（特開平９－２０８４３８号公報等）等；が挙げられる。これらの溶媒は１種単独で、あるいは２種以上を混合して用いることができる。

【0081】

混合溶媒として用いる場合には、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール等の低級アルコール溶媒系の組み合わせが好ましい。この場合の低級アルコール系溶媒としては、イソプロパノール、ｎ－ブタノール等の２級以上のアルコール系溶媒を用いるのがより好ましい。混合溶媒の混合比は特に制限されないが、炭化水素系溶媒と低級アルコール系溶媒を、体積比で、９９／１～５０／５０の範囲で用いるのが好ましい。

【0082】

また、金属アルコキシド類の水による加水分解反応においては、酸、塩基又は分散安定化剤を添加してもよい。酸及び塩基は、凝結してできた沈殿を再び分散させる解膠剤として、また、金属アルコキシド類を加水分解、脱水縮合させてコロイド粒子等の分散質を製造するための触媒として、あるいは生成した分散質の分散剤として機能するものであれば特に制限されない。

【0083】

この場合の酸または塩基は、凝結してできた沈殿を再び分散させる解膠剤として、また、前述したように、金属アルコキシド類等を加水分解、脱水縮合させてコロイド粒子等の分散質を製造するための触媒として、及び生成した分散質の分散剤として機能するものであれば特に制限されない。

【0084】

用いる酸としては、例えば、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、トリフルオロ酢酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等の光照射によって酸を発生する光酸発生剤；が挙げられる。

【0085】

用いる塩基としては、例えば、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン、アンモニア、ジメチルホルムアミド、ホスフィン等が挙げられる。

【0086】

分散安定化剤は、分散質を分散媒中に安定に分散させる効力を有する剤であり、例えば、解膠剤、保護コロイド、界面活性剤等の凝結防止剤等を分散安定化剤としてあげることができる。具体的には、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸等の多価カルボン酸；ヒドロキシカルボン酸；ピロ燐酸、トリポリ燐酸等の燐

酸；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ｎ－プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸ｎ－ブチル、アセト酢酸ｓｅｃ－ブチル、アセト酢酸ｔ－ブチル、２，４－ヘキサン－ジオン、２，４－ヘプタン－ジオン、３，５－ヘプタン－ジオン、２，４－オクタン－ジオン、２，４－ノナン－ジオン、５－メチル－ヘキサンジオン等の金属原子に対して強いキレート能力を有する多座配位子化合物；スルパース３０００、９０００、１７０００、２００００、２４０００（以上、ゼネカ社製）、Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－１６１、－１６２、－１６３、－１６４（以上、ビックケミー社製）等の脂肪族アミン系、ハイドロステアリン酸系、ポリエステルアミン；ジメチルポリシロキサン・メチル（ポリシロキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコーンオイル、アミン変性シリコーン等（特開平９－２０８４３８号公報、特開平２０００－５３４２１号公報等）のシリコーン化合物；等が例示される。

【００８７】

用いる金属アルコキシド類部分加水分解生成物の量は、有機薄膜の形成を阻害しない量であれば特に制限されないが、金属系界面活性剤に対して触媒量用いることが好ましく、金属系界面活性剤１モルに対して酸化物換算モル数で、０．００１～１モルの範囲で用いることが好ましく、０．００１～０．２モルの範囲で用いることがより好ましい。これらの金属アルコキシド類部分加水分解物は１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００８８】

本発明に用いられる金属アルコキシド加水分解生成物は、金属アルコキシド類の２倍当量以上の水で加水分解することによって得られる生成物である。該加水分解生成物は、金属アルコキシド類を該金属アルコキシド類の２倍当量以上の水で加水分解することによって得られたものであっても、金属アルコキシド類を該金属アルコキシド類の２倍当量未満の水で部分加水分解することによって、金属アルコキシド類の部分加水分解生成物を得た後、この部分加水分解生成物を、さらに所定量の水（先の部分加水分解に使用した水の量との合計で金属アルコキシド類の２倍当量以上となる量の水）で加水分解することによって得られたものであってもよい。

【００８９】

金属アルコキシド類と水との反応は、有機溶媒を用いずに直接金属アルコキシド類と水を混合してもよいし、有機溶媒中で金属アルコキシド類と水とを反応させてもよいが、有機溶媒中で金属アルコキシド類と水とを反応させることが好ましい。ここで用いる水は、中性であれば特に制限されないが、不純物がより少なく、より緻密な有機薄膜を得る観点から、純水、蒸留水又はイオン交換水を用いるのが好ましい。水の使用量は、前記金属アルコキシド類に対し２倍当量以上であることが好ましく、２～８倍当量の範囲であることがより好ましく、３～５倍当量の範囲であることがさらに好ましい。

【００９０】

有機溶媒中で金属アルコキシド類と水とを反応させる方法としては、（１）金属アルコキシド類を含む有機溶媒溶液に、水又は有機溶媒で希釈した水を添加する方法、（２）水を懸濁又は溶解した有機溶媒中に、金属アルコキシド類、又は金属アルコキシド類の有機溶媒溶液を添加する方法、等を例示することができる。この場合、金属アルコキシド類の有機溶媒中の濃度は、急激な発熱を抑制し、撹拌が可能な流動性を有する範囲であれば特に限定されないが、反応溶液全量に対して５～３０重量％の範囲であることが好ましい。

【００９１】

用いる有機溶媒としては、特に制限されないが、その有機溶媒中で、金属アルコキシド類の加水分解生成物が、分散質となって分散できるものであることが好ましく、具体例としては、前記金属アルコキシド類部分加水分解生成物と同様の有機溶媒が好ましい。また、該加水分解生成物においては、有機溶媒以外の水、酸、塩基又は分散安定化剤等についても前記部分加水分解生成物において用いられたものを同様に使用することができる。金属アルコキシド類の加水分解反応温度は、用いる金属アルコキシド類の反応性や安定性

Entegris, EX1004, p. 711

等によるが、－１００℃から有機溶媒の還流温度までの範囲とすることができ、－１００℃～－２０℃の範囲とすることが好ましい。低温で水を添加し、一定時間熟成した後、反応液の温度を室温から用いた溶媒の還流温度まで昇温して、加水分解、脱水縮合反応をさらに行うこともできる。

【0092】

キレート化又は配位化された金属化合物は、金属化合物の溶液に、該金属化合物の金属と錯体を形成し得るキレート化剤又は配位化合物を添加することで、調製することができる。キレート化剤又は配位化合物としては、金属水酸化物、金属アルコキシド類、又は金属アルコキシド類を水で処理して得られた加水分解生成物の金属にキレート化又は配位して、錯体を形成し得るものであれば特に限定されない。

【0093】

キレート化剤又は配位化合物の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪族カルボン酸類；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、アレイン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸類；安息香酸、トルイル酸、フタル酸等の芳香族カルボン酸類；クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等のハロゲノカルボン酸類；アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン等のβ－ジケトン類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のβ－ケトエステル類；テトラヒドロフラン、フラン、フランカルボン酸、チオフェン、チオフェンカルボン酸、ピリジン、ニコチン酸、イソニコチン酸等の複素環化合物類；等が挙げられる。これらは１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【0094】

キレート化剤又は配位化合物の添加量は、金属水酸化物、金属アルコキシド類、又は金属アルコキシド類を水で処理して得られた加水分解生成物の金属１モルに対して、０．１～１０倍モルであることが好ましく、０．３～２倍モルであることがより好ましく、０．５～１．２倍モルであることがさらに好ましい。

【0095】

キレート化剤又は配位化合物を添加した後は、全容を十分に撹拌することで、金属錯体の溶液を得ることができる。撹拌温度は、特に制限されないが、０℃から用いる溶媒の沸点までの温度範囲とすることが好ましい。撹拌時間は、特に制限されないが、数分から数時間とすることが好ましい。キレート化又は配位化された金属化合物は、単離したものを使用することもできるし、前記金属化合物の溶液にキレート化剤又は配位化合物を添加して得られたキレート化又は配位化された金属化合物の溶液として使用することもできる。また、調製したキレート化又は配位化された金属化合物の溶液は保存しておくことができる。

【0096】

シラノール縮合触媒としては、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート等を例示することができる。具体的には、酢酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジオクテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクタン酸第一スズ、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、２－エチルヘキセン酸鉄、ジオクチルスズビスオクチルチオグリコール酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジメチルスズメルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチルスズビスアセチルアセテート、ジオクチルスズビスアセチルラウレート、チタンテトラエトキサイド、チタンテトラブトキサイド、チタンテトライソプロポキサイド、チタンビス（アセチルアセトニル）ジプロポキサイド等を例示することができる。

【0097】

本発明の工程（Ｂ－１）の有機溶媒溶液に用いる有機溶媒としては、炭化水素系溶媒、

フッ化炭素系溶媒、及びシリコーン系溶媒が好ましく、炭化水素系溶媒がより好ましい。なかでも、沸点が１００～２５０℃のものが特に好ましい。

【0098】

具体的には、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、灯油、リグロイン等の炭化水素系溶媒；CBr_2Cl CF_3、$CCl_2F_2CF_2CCl_3$、$CCl_2F_2CF_2CHFCl$、$CF_3CF_2CHCl_2$、$CF_3CBrFCBrF_2$、$CCl_2F_2CClFCF_2CCl_3$、$Cl(CF_2CFCl)_2Cl$、$Cl(CF_2CFCl)_2CF_2CCl_3$、$Cl(CF_2CFCl)_3Cl$等フロン系溶媒、フロリナート（３Ｍ社製品）、アフルード（旭ガラス社製品）等のフッ化炭素系溶媒；ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエーテルシリコーン等のシリコーン系溶媒；が挙げられる。これらの溶媒は１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【0099】

有機溶媒溶液中の金属系界面活性剤の含有量は、特に制限されないが、より緻密な単分子膜を製造する観点から、有機溶媒溶液に対し０．１～３０重量％の範囲であることが好ましい。

【0100】

また、工程（Ｂ－１）の有機溶媒溶液を用いる場合において、金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物の使用量は、形成する単分子の有機薄膜の物性に悪影響を与えない量であれば特に制限されないが、金属系界面活性剤１モルに対して酸化物換算モル数で、０．００１～１モルであることが好ましく、０．００１～０．２モルであることがより好ましい。

【0101】

本発明の有機薄膜の製造方法は、基材を蒸留水で洗浄する工程（Ｃ）、及び／又は基材を有機溶媒で洗浄する工程（Ｄ）を、工程（Ａ）より前及び／又は後にさらに有していることが好ましい。これにより、基材表面のゴミ、埃や有機物等の不純物をより高度に取り除き、有機薄膜をより緻密かつ強固に形成することができる。工程（Ｃ）と工程（Ｄ）を共に有する場合、工程（Ｃ）と工程（Ｄ）の順序は問わないが、工程（Ｃ）の後に工程（Ｄ）を有することが好ましい。また、工程（Ｃ）及び／又は工程（Ｄ）を工程（Ａ）の後に有する場合、工程（Ｃ）及び／又は工程（Ｄ）を、後述の工程（Ｅ）より後に有していてもよいが、工程（Ｅ）より前に有していることが好ましい。

【0102】

ここで、工程（Ｃ）中の蒸留水は特に制限されないが、より優れた洗浄効果を得る観点から、抵抗値が１０メガオーム以上の蒸留水であることが好ましく、抵抗値が１５メガオーム以上の蒸留水であることがより好ましい。

【0103】

また、工程（Ｄ）中の有機溶媒は、特に制限されないが、エタノール、イソプロパノール等のアルコールが好ましく、エタノール及びイソプロパノールが特に好ましい。

【0104】

また、工程（Ｃ）や（Ｄ）における洗浄方法は、特に制限されず、例えば、工程（Ｃ）の蒸留水や工程（Ｄ）の有機溶媒を、基材にスプレーしたり、シャワーするなどして掛けてもよいし、工程（Ｃ）の蒸留水や工程（Ｄ）の有機溶媒中に基材を浸漬してもよい。より優れた洗浄効果が得られることから、工程（Ｃ）の蒸留水や工程（Ｄ）の有機溶媒中に基材を浸漬した状態で、超音波処理することが好ましい。超音波処理の具体的な条件としては、上述の、基材をオゾン水又は過酸化水素水に浸漬して超音波処理する場合と同様の条件を例示することができる。また、紫外線やオゾン、プラズマに暴露する物理的な方法をさらに併用すれば、さらに優れた洗浄効果が得られる。

【0105】

本発明の有機薄膜の製造方法は、工程（Ｂ）より後に、基材を有機溶媒で洗浄する工程

（Ｅ）を含んでいてもよい。このような洗浄工程（Ｅ）があると、工程（Ｂ）で形成された有機薄膜の表面に付着した余分な試剤や不純物が除去される。また、このような洗浄工程（Ｅ）を設けることにより、基材表面に形成された有機薄膜の膜厚を制御することができる。

【0106】

工程（Ｅ）における有機溶媒は、特に制限されないが、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒が好ましい。

洗浄方法としては、基材表面の付着物を除去できる方法であれば特に制限されないが、例えば、上記のような有機溶媒中に基材を浸漬させる方法；真空中、又は常圧下で大気中に放置して、基材表面の付着物を蒸発させる方法；乾燥窒素ガス等の不活性ガスをブローして、基材表面の付着物を吹き飛ばす方法；等を例示することができる。また、より優れた洗浄効果が得られることから、基材を前述の有機溶媒に浸漬した状態で、超音波処理することが、より好ましい方法として挙げられる。

【0107】

本発明の有機薄膜の製造方法は、工程（Ｅ）より後に、工程（Ｅ）で洗浄した基材を乾燥する工程（Ｆ）をさらに有することが好ましい。乾燥方法は特に制限はされず、基材表面の溶液をエアーナイフなどできってもよいし、自然乾燥させてもよいし、温風をあてるなどの方法が例示できるが、基材表面上に形成された有機薄膜に熱を加えることにより、有機薄膜がより安定化することから、温風をあてる方法が好ましい。

【0108】

なお、基材を乾燥させる際に基材に熱を加えない場合、本発明の有機薄膜の製造方法は、基材に熱を加える工程をさらに含んでいなくてもよいが、有機薄膜がより安定化することから、基材に熱を加える工程（Ｇ）をさらに含んでいることが好ましい。工程（Ｇ）の順序は、工程（Ｂ）、（Ｂ－１）、（Ｂ－２）又は（Ｂ－３）より後であれば特に制限されないが、工程（Ｅ）より後であることが好ましい。加熱する温度は、基材及び有機薄膜の安定性によって適宜選択することができるが、例えば、４０～７０℃の範囲を好ましく挙げることができる。

【0109】

本発明の有機薄膜の製造方法は、工程（Ａ）を含んでいる限り特に制限されず、工程（Ａ）～（Ｆ）の他に、それらのいずれか１以上の工程より前及び／又は後に、いかなる工程を含んでいてもよい。

【0110】

本発明の有機薄膜の製造方法に用いる基材は、特に制限されない。本発明の有機薄膜の製造方法に用いる基材としては、有機溶媒溶液中の有機薄膜を形成する分子と相互作用し得る官能基を表面に有する基材でなくてもよいが、有機溶媒溶液中の有機薄膜を形成する分子と相互作用し得る官能基を表面に有する基材であることが好ましく、活性水素を表面に有する基材であることが特に好ましい。活性水素を表面に有する基材を用いると、基材表面の活性水素と、工程（Ｂ）中の有機溶媒溶液中の分子とが、化学的な相互作用により基材表面に容易に化学吸着膜を形成することができる。ここで、有機溶媒溶液中の有機薄膜を形成する分子と相互作用し得る官能基を表面に有する基材とは、有機溶媒溶液中の有機薄膜を形成する分子と、化学結合し得る官能基を表面に有する基材を意味する。

【0111】

ここで活性水素とは、プロトンとして解離しやすいものをいい、活性水素を含む官能基としては、水酸基（－ＯＨ）、カルボキシル基（－ＣＯＯＨ）、ホルミル基（－ＣＨＯ）、イミノ基（＝ＮＨ）、アミノ基（－NH_2）、チオール基（－ＳＨ）等が挙げられ、なかでも、水酸基が好ましい。

【0112】

基材表面に水酸基を有する基材として、具体的には、アルミニウム、銅、ステンレス、ニッケル等の金属；ガラス；シリコンウェハー；セラミックス；プラスチック；ダイヤモンド等の鉱物；紙；天然繊維、合成繊維等の繊維；皮革；その他親水性の物質；等からな

る基材が挙げられる。なかでも、金属、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、紙、繊維、プラスチック及び鉱物からなる基材が好ましい。

【0113】

プラスチック、ダイヤモンド、合成繊維のように表面に水酸基を持たない材質からなる基材には、予め基材表面を酸素含有のプラズマ雰囲気中で（例えば１００Ｗで２０分）処理したり、コロナ処理して親水性基を導入することができる。ポリアミド樹脂又はポリウレタン樹脂等からなる基材は、表面にイミノ基が存在しており、このイミノ基の活性水素と金属系界面活性剤のアルコキシシリル基等とが脱アルコール反応し、シロキサン結合（－ＳｉＯ－）を形成するので特に表面処理を必要としない。

【0114】

また、表面に活性水素を持たない基材を用いる場合、この基材の表面に、予めＳｉＣｌ$_4$、ＳｉＨＣｌ$_3$、ＳｉＨ$_2$Ｃｌ$_2$、Ｃｌ－（ＳｉＣｌ$_2$Ｏ）$_b$－ＳｉＣｌ$_3$（式中、ｂは自然数）から選ばれる少なくとも一つの化合物を接触させた後、脱塩化水素反応させることにより、表面に活性水素を有するシリカ下地層を形成しておくこともできる。

【0115】

本発明の工程（Ｂ－１）における有機溶媒溶液の調製方法は特に制限されない。本発明の工程（Ｂ－１）における有機溶媒溶液は、例えば、少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物、及び有機溶媒を含む混合物を撹拌するなどして調製することができる。

【0116】

撹拌温度は特に制限されないが、例えば－１００℃～＋１００℃であってもよく、－２０℃～＋５０℃であることが好ましい。また、撹拌時間も特に制限されないが、数分から数時間行うことができる。

【0117】

調製した有機溶媒溶液中に、金属酸化物等を含む析出物が生じる場合があるが、これらの析出物等の不純物は、不純物のより少ない緻密な単分子の有機薄膜を得るためには、基材に接触させる前に、それらの不純物を除去又は低減しておくことが好ましい。析出物は、沪過、デカント等の操作で簡便に除去又は低減することができる。

【0118】

本発明の工程（Ｂ－１）における有機溶媒溶液は、所定の範囲内の水分含量に調整され、又は保持された有機溶媒溶液でなくてもよいが、あらゆる材質の基材に対応して、より緻密でより均質な有機薄膜をより速やかに形成することができることから、所定の範囲内の水分含量になるように調整され、かつ保持された有機溶媒溶液であることが好ましい。

有機溶媒溶液の水分含量が所定の範囲内に調整されていると、より緻密な単分子膜が製造され、膜の形成が促進活性化され、金属系界面活性剤の損失量が減少する。また、有機溶媒溶液の水分含量が所定の範囲内に保持されていると、例えば２つ以上の基材について、同一の有機溶媒溶液を用いて、連続的に該有機溶媒溶液に接触させる工程を行った場合であっても、あらゆる材質の基材に対応して、より緻密でより均質な有機薄膜をより速やかに形成することができる。ここで、同一の有機溶媒溶液とは、１つの基材について工程（Ｂ－２）を行った後、その工程に用いた有機溶媒溶液の全部を廃棄して新たな有機溶媒溶液に交換したり、その工程に用いた有機溶媒溶液の一部を廃棄して新たな有機溶媒溶液を追加したりする場合を除く意味である。なお、後述するような何らかの方法で水分量が所定の範囲内に保持された溶液は、ここでいう同一の有機溶媒溶液に含まれる。

【0119】

「所定の範囲内の水分含量」は、用いる基材、金属系界面活性剤、該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物、有機溶媒等の種類により決定することができる。「所定の範囲内の水分含量」として、具体的には、例えば、基材表面への化学吸着がより活発に起こり、より緻密な単分子膜が製造され、かつ、膜の形成が促進活性化される量以上の水分含量や、用いる金属系界面活性剤の損失量がより少なく、該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物がより十分な活性を発揮できるような量以上である水分含量が好ましく挙げられ

Entegris, EX1004, p. 715

る。

【0120】

膜の形成を促進活性化される量とは、例えば、ディップ法により該溶液を基材に接触させる場合、１０分以内、好ましくは５分以内の１度の接触（ディップ）で、緻密で均質な有機薄膜を基材全面に形成させることができる程度の量をいう。具体的には、工程（Ｂ－２）の有機溶媒溶液中の水分含量が、３０ｐｐｍ以上であることが好ましく、３０ｐｐｍから有機溶媒への飽和水分量の範囲、より具体的には、３０～１０００ｐｐｍの範囲内であることがさらに好ましく、５０～８００ｐｐｍの範囲内であることがさらにより好ましい。水分含量が３０ｐｐｍ以上であると、より迅速に有機薄膜の形成を行うことができ、また、水分含量が１０００ｐｐｍ以下であれば、金属系界面活性剤等がより十分な活性を発揮することができる。

なお、ここで示す水分含量は、有機溶媒溶液の一部を採取してカールフィッシャー法で測定した値を示し、その方法原理を用いた装置で測定した値であれば、測定装置については特に限定されない。なお、有機溶媒溶液が均一である場合には、均一な溶液を一部採取して測定し、有機溶媒層と水分層が２層となっている場合には、有機溶媒層より一部採取して測定し、有機溶媒中に水分層が分散し分離不可能な状態な場合には、その分散液をそのまま採取して測定した値を示す。

【0121】

有機溶媒溶液を所定の範囲内の水分含量に調製する方法は特に制限されないが、

（１）金属系界面活性剤、及び金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物を含む有機溶媒溶液に水を添加する方法、

（２）金属系界面活性剤と水を含む有機溶媒溶液に、金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物を添加する方法、等を例示することができる。

なお、急激な反応を抑えるためには、（１）の方法において添加する水、（２）の方法において添加する金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物は、有機溶媒等で希釈して用いることが好ましい。

【0122】

所定の範囲内に水分含量を調整する、又は保持する方法として、具体的には、（１）有機溶媒溶液に接触して水層を設ける方法、（２）水分を含ませた保水性物質を、有機溶媒溶液に接触させて設ける方法、（３）有機溶媒溶液を、水分を含む気体に接触させる方法、（４）適宜水を添加する方法、等を例示することができる。これらの方法は単独で用いても、２以上を組み合わせて用いてもよい。

【0123】

水分含量の調整又は保持に用いる水は、中性であれば特に制限されないが、純水又は蒸留水であることが好ましい。また、工程（Ｂ－１）の有機溶媒溶液に用いる有機溶媒は、無水のものでもよいし、あらかじめ一定量の水分を含むものでもよい。

【0124】

上記（１）の有機溶媒溶液に接触して水層を設ける方法において、炭化水素系溶媒等の、水層と分離する有機溶媒を用いた場合には、有機溶媒層と分離した形で水層を共存させてもよいし、有機溶媒溶液を水層中に循環または通過させた後水槽から分離した有機溶媒層を用いてもよい。低級アルコール等の、水の溶解度が大きく水層と分離しない有機溶媒を用いた場合には、有機溶媒は浸透しないが水は浸透する膜等を介在させて、有機溶媒溶液と水層を接触させる方法等を例示することができる。

【0125】

上記（２）の水分を含ませた保水性物質を、有機溶媒溶液に接触させて設ける方法における保水性物質としては、特に制限されないが、有機溶媒溶液中において水を分離せず、かつ有機溶媒溶液中に浮遊しない物質であることが好ましい。具体的には、吸水性高分子等の有機系保水材；ゼオライト、珪酸白土、バーミキュライト、多孔質セラミック等の無機系保水材；界面活性剤等の、溶液中に水を核とするミセル分子を形成することのできる化合物；等が挙げられ、なかでも、ゴミ等の混入が避けられる等の理由から、ガラス繊維

フィルターが特に好ましい。
　また、水分を含ませた保水性物質が、有機溶媒溶液に接触させて設けられている場合、保水性物質として、水分を含ませた状態で溶液中に共存しているのが好ましい。
　さらに、有機溶媒への水の溶解度をあげるために親水性の溶媒を用いる方法も考えられる。この場合の親水性溶媒についても、本発明における保水性物質に便宜上含まれる。
【0126】
　保水性物質に含ませる水分量は特に制限されないが、有機溶媒溶液中で水が保水性物質と分離して遊離していない範囲内の水分量が好ましい。また、保水性物質に水分を適時添加して、保水性物質に水分を補給することもできる。また、保水性物質を、溶液と外気の界面、又は外気から溶液内にかけて連続して設けることによって、外気の湿気等を吸湿させ、有機溶媒溶液に水分を補給することもできる。
【0127】
　また、上記（３）の有機溶媒溶液を、水分を含む気体に接触させる方法において、用いる気体は、溶液中の各成分に影響を及ぼさないものであれば特に制限されず、具体的には、空気、窒素ガス、アルゴンガス等を例示することができる。水分を含む気体を得る方法としては、特に制限されないが、気体に水分を含ませる方法；気体を加湿する方法；等が挙げられる。
　気体に水分を含ませる方法は、特に制限されないが、ガスを水中に潜らせる、ガスを水または温水表面に接触させる等の水とガスを接触させる方法；水蒸気を含むガスをそのまま用いる方法；等を例示することができる。
　気体を加湿する方法は、特に制限されないが、蒸気加湿法、水噴霧加湿法、または気化加熱法等を例示することができる。
【0128】
　水分を含む気体と有機溶媒溶液とを接触させる方法は、特に制限されないが、水分を含む気体を有機溶媒溶液中に吹き込む、または有機溶媒溶液表面に吹き付ける方法；有機溶媒溶液を、水分を含む気体雰囲気下に、必要に応じて撹拌しながら放置する方法；有機溶媒溶液を、加湿された雰囲気下に、必要に応じて撹拌しながら放置する方法；等を例示することができる。水分を含む気体を吹き込む方法においては、必要に応じて吹き込み装置、清浄装置、ろ過装置等を付設するのが好ましい。
【0129】
　また、上記（４）の適宜水を添加する方法は特に制限されないが、例えば、有機溶媒溶液中の水分量の減少を観測し、減少量に応じて水、又は相溶性を有する有機溶媒もしくは同一の有機溶媒で希釈した水を、有機溶媒溶液へ適宜追加する方法；一定量の水を含有する同一組成の有機溶媒溶液を供給する方法；等を例示することができる。
【0130】
　有機溶媒溶液中の水分量を保持しながら、基材を浸漬させる方法としては、具体的には、
（ａ）水分調整槽と基材浸漬槽を設け、水分調整槽で水分調整した有機溶媒溶液を基材浸漬槽に循環させる方法、
（ｂ）基材浸漬槽を複数設け、一つの基材浸漬槽で基材を浸漬している間に他の浸漬槽において有機溶媒溶液の水分調整を行う方法、
（ｃ）上述したような、所定の範囲内に水分含量を保持する手段を、基材浸漬槽に直接設け、適宜、水分を補給する方法、等が挙げられる。
【0131】
　有機溶媒溶液に基材を接触させる工程（Ｂ－１）は、湿度が４０％ＲＨ以上に保持された空間内において実施しなくてもよいが、湿度が４０％ＲＨ以上に保持された空間内において実施することが好ましく、湿度が６０％ＲＨ以上に保持された空間内において実施することがより好ましい。このような空間内においては、有機溶媒溶液中の水分量がより好ましく保持され、基材を連続的に有機溶媒溶液に接触させても、より再現性良く、より緻密な単分子膜を形成することができる。

Entegris, EX1004, p. 717

【0132】
本発明の有機薄膜の製造方法は、単分子膜の製造にも、２層以上の多層膜の製造にも用いることができるが、単分子膜の製造には特に好適に用いることができる。また、化学的な吸着により基材表面に有機薄膜を形成させる方法としてだけでなく、物理的な吸着により基材表面に有機薄膜を形成させる方法としても用いることができる。
【0133】
本発明の有機溶媒溶液の保存方法は、少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤と、該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物を含む有機溶媒溶液を水で処理することにより、該有機溶媒溶液中の水分含量を所定の範囲内とし、前記有機溶媒溶液中の水分含量を所定の範囲内に保持した状態で、容器内に密閉する方法等を例示することができる。有機溶媒溶液中の水分含量を所定の範囲内とし、前記有機溶媒溶液中の水分含量を所定の範囲内に保持する方法としては、前述した方法と同様の方法が挙げられる。
【0134】
本発明の有機溶媒溶液を容器内に密閉することにより、有機溶媒とともに水分が大気中に揮散して水分量が減少するのを防ぐことができる。本発明の有機溶媒溶液は、その水分含量が有機薄膜の形成能に影響するため、保存中においても有機溶媒溶液中の水分含量を所定の範囲内に保持することが好ましい。
【0135】
上記の本発明の有機薄膜の製造方法を用いることにより、単分子膜、自己集合膜、化学吸着膜、及びそれらの性質をあわせ持つ有機薄膜を得ることができる。
【0136】
本発明における単分子膜は、化学吸着膜でもなく、自己集合膜でなくてもよいが、化学吸着膜及び／又は自己集合膜であることが好ましい。本発明において、自己集合膜とは、外部からの強制力なしに秩序だった構造を形成してなる膜を意味する。工程（Ｂ－１）の有機溶媒溶液中において、少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤等の、有機薄膜を形成する分子が集合体を形成している場合には、その有機溶媒溶液を用いて得られる有機薄膜は自己集合膜となる。工程（Ｂ－１）中の金属系界面活性剤の分子は、有機溶媒溶液中で、溶媒により溶媒和されて単独に存在するのではなく、幾つかが集まって集合体を形成している。該集合体は、該金属系界面活性剤を、該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物及び水により処理して得ることができる。
【0137】
集合体の形態は、分子が、疎水性部分同士、または親水性部分同士で分子間力、配位結合、または水素結合等により集合した形態；膜を形成する分子が、共有結合により結合して集合した形態；水等の他の媒体が、核もしくは仲介として、ミセル等を形成した形態；またはこれらが組み合わさった形態；等である。
【0138】
集合体の形状は特に限定されず、球状、鎖状、帯状等いずれの形状であってもよい。集合体の平均粒径は、特に限定されないが、１０～１０００ｎｍの範囲であることが好ましい。
【0139】
本発明における化学吸着膜は、基材上に形成されてなる化学吸着膜であって、該基材が結晶性を有さず、かつ、化学吸着膜が結晶性を有することを特徴とする。すなわち、本発明における化学吸着膜は、基材が結晶性であるかないかにかかわらず結晶性を有する。この場合、結晶性とは、多結晶であっても、単結晶であっても構わない。
【0140】
本発明の基材を有機溶媒溶液に接触させると、該有機溶媒溶液中の金属系界面活性剤が基材表面に吸着され、薄膜が形成される。金属系界面活性剤が基材表面に吸着される機構の詳細は明らかではないが、表面に活性水素を有する基材の場合には次のように考えることができる。すなわち、有機薄膜形成用溶液中においては、金属系界面活性剤の加水分解性基が水により加水分解された状態となっている。そして、この状態の金属系界面活性剤

Entegris, EX1004, p. 718

が基材表面の活性水素と反応して、基材と強固な化学結合を形成してなる薄膜が形成される。この薄膜は、基材の活性水素と反応して形成されるものであって、単分子膜となる。

【0141】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

【0142】

［実施例１－１］

（１）金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物溶液の調製

チタンテトライソプロポキシド（Ａ－１：純度９９％、酸化チタン換算濃度２８．２重量％、日本曹達（株）製）１２．４ｇを４つ口フラスコ中で、トルエン４５．０ｇに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール／液体窒素バス中で－８０℃に冷却した。別に、イオン交換水１．３ｇ（H_2O／Ｔｉ＝１．６（モル比））をイソプロパノール１１．３ｇに混合後、－８０～－７０℃に冷却した状態で、上記４つ口フラスコ中へ撹拌しながら滴下した。滴下中は、フラスコ内の液温を－８０～－７０℃に維持した。滴下終了後、３０分間冷却しながら撹拌後、室温まで撹拌しながら昇温して、無色透明な酸化チタン換算濃度５重量％の部分加水分解溶液（金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物溶液：Ｃ－１）を得た。

（２）金属系界面活性剤

有機溶媒溶液の調製用の金属界面活性剤として、下記のＭ－１を用いた。

Ｍ－１：ｎ－オクタデシルトリメトキシシラン（ＯＤＳ）：Ｇｅｌｅｓｔ社製

（３）有機溶媒溶液の調製方法

脱水トルエンにイオン交換水を加え、強く撹拌して、含水トルエンを調製した。この含水トルエンに金属系界面活性剤Ｍ－１を最終濃度が０．５重量％になるように加え、室温で３０分間撹拌した。次に、この溶液に金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物溶液Ｃ－１を、所定量滴下し、滴下終了後、室温で３時間撹拌して、有機溶媒溶液（ＳＡ－１）を得た。

（４）蒸留水（純水）中での基材の洗浄

基材として、ステンレス（ＳＵＳ３０４）基板（片面鏡面仕上げ）を用意した。１５メガオーム以上の抵抗値を有する常温の蒸留水（純水）中に、前記基板を浸し、超音波処理を施しながら１０分間超音波洗浄を行った。超音波洗浄は、超音波処理機　ＩＵＣ－７３２１Ｎ（東京超音波技研（株））を用いて、周波数２８ＫＨｚ、温度２０℃で行った。超音波洗浄後、約６０℃の温風をあてて乾燥処理を行った。

（５）アルカリ性水溶液による洗浄

水酸化ナトリウムを純水に溶解させて、５重量％の水酸化ナトリウム水溶液（５ｗｔ％ＮａＯＨａｑ）を調製した。基板をこの水酸化ナトリウム水溶液中に、１０分間浸漬し洗浄を行った。基板を引き上げ後、純水で基板をかけ洗いし、エアブローを行って乾燥処理を行った。

（６）有機薄膜の形成

アルカリ性水溶液で洗浄した基板を、上記の有機溶媒溶液（ＳＡ－１）中に１分間浸漬した後、有機溶媒溶液から引き上げた。基板に付着した液を常温の有機溶媒（ＮＳクリーン１００：株式会社ジャパンエナジー製）で基板表面をかけ洗いした後、ＮＳクリーン１００中で１分間、超音波洗浄を行い、再度ＮＳクリーン１００でかけ洗いした。洗浄後、基板表面に約６０℃の温風をあてて２０分間乾燥処理を行った。その結果、基板表面にきれいに密着して形成された有機薄膜が得られた。

（７）有機薄膜の評価

以下に示す方法にて有機薄膜を評価した。

各試料の表面にマイクロシリンジから水、又は、テトラデカン（以下、「ＴＤ」と略す。）を５μｌ滴下した後、６０秒後に、接触角測定器（３６０Ｓ型：エルマ社製）を用いて接触角を測定した。その結果を表１に示す。

【0143】

［実施例１－２］
　実施例１－１の有機薄膜形成において、アルカリ性水溶液で洗浄した基板を、有機溶媒溶液（ＳＡ－１）中に３分間浸漬した他は実施例１－１と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表１に示す。
【0144】
［実施例１－３］
実施例１－１の有機薄膜形成において、アルカリ性水溶液で洗浄した基板を、有機溶媒溶液（ＳＡ－１）中に５分間浸漬した他は実施例１－１と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表１に示す。
【0145】
［実施例１－４］
実施例１－１の有機薄膜形成において、アルカリ性水溶液で洗浄した基板を、有機溶媒溶液（ＳＡ－１）中に１０分間浸漬した他は実施例１－１と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表１に示す。
【0146】
［実施例１－５］
実施例１－１の有機薄膜形成において、アルカリ性水溶液で洗浄した基板を、有機溶媒溶液（ＳＡ－１）中に２０分間浸漬した他は実施例１－１と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表１に示す。
【0147】
［実施例１－６］
実施例１－１の有機薄膜形成において、アルカリ性水溶液で洗浄した基板を、有機溶媒溶液（ＳＡ－１）中に３０分間浸漬した他は実施例１－１と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表１に示す。
【0148】
［比較例１－１］
実施例１－６において、アルカリ性水溶液による洗浄を行わなかった以外は実施例１－６と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表２に示す。
【0149】
［比較例１－２］
実施例１－６において、有機薄膜の形成を行わなかった以外は実施例１－６と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表２に示す。
【0150】
［比較例１－３］
　実施例１－６において、アルカリ性水溶液による洗浄に代えて、常温でＵＶ／オゾン処理を２０分間実施した以外は実施例１－６と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表２に示す。
【0151】
［実施例２－１］
　実施例１－１で使用したステンレス基板を鋼基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、実施例１－１と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表３に示す。
【0152】
［実施例２－２］
　実施例１－２で使用したステンレス基板を鋼基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、実施例１－２と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表３に示す。
【0153】
［実施例２－３］
　実施例１－３で使用したステンレス基板を鋼基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、実施例１－３と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表３に示す。
【0154】

［実施例２－４］
実施例１－４で使用したステンレス基板を鋼基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、実施例１－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表３に示す。
【0155】
［実施例２－５］
実施例１－５で使用したステンレス基板を鋼基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、実施例１－５と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表３に示す。
【0156】
［実施例２－６］
実施例１－６で使用したステンレス基板を鋼基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、実施例１－６と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表３に示す。
【0157】
［比較例２－１］
比較例１－１で使用したステンレス基板を鋼基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、比較例１－１と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表４に示す。
【0158】
［比較例２－２］
比較例１－２で使用したステンレス基板を鋼基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、比較例１－２と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表４に示す。
【0159】
［比較例２－３］
比較例１－３で使用したステンレス基板を鋼基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、比較例１－３と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表４に示す。
【0160】
［実施例３－１］
実施例１－１で使用したステンレス基板をニッケル基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、実施例１－１と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表５に示す。
【0161】
［実施例３－２］
実施例１－２で使用したステンレス基板をニッケル基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、実施例１－２と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表５に示す。
【0162】
［実施例３－３］
実施例１－３で使用したステンレス基板をニッケル基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、実施例１－３と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表５に示す。
【0163】
［実施例３－４］
実施例１－４で使用したステンレス基板をニッケル基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、実施例１－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表５に示す。
【0164】
［実施例３－５］
実施例１－５で使用したステンレス基板をニッケル基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、実施例１－５と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表５に示す。
【0165】
［実施例３－６］
実施例１－６で使用したステンレス基板をニッケル基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、実施例１－６と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表５に示す。
【0166】
［比較例３－１］
比較例１－１で使用したステンレス基板をニッケル基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他

は、比較例１－１と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表６に示す。

【0167】

［比較例３－２］

比較例１－２で使用したステンレス基板をニッケル基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、比較例１－２と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表６に示す。

【0168】

［比較例３－３］

比較例１－３で使用したステンレス基板をニッケル基板（片面鏡面仕上げ）に代えた他は、比較例１－３と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表６に示す。

【0169】

［実施例４－１］

実施例１－４で使用した５重量％の水酸化ナトリウムを５重量％水酸化カリウム（５ｗｔ％ＫＯＨａｑ）に代えた他は、実施例１－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表７に示す。

【0170】

［実施例４－２］

実施例１－４で使用した５重量％の水酸化ナトリウムを５重量％炭酸ナトリウム（５ｗｔ％Na_2CO_3ａｑ）に代えた他は、実施例１－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表７に示す。

【0171】

［実施例４－３］

実施例１－４で使用した５重量％の水酸化ナトリウムを４重量％ケイ酸ナトリウム・９水和物（４ｗｔ％$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ａｑ）に代えた他は、実施例１－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表７に示す。

【0172】

［実施例４－４］

実施例１－４で使用した５重量％の水酸化ナトリウムを５重量％トリエタノールアミン（５ｗｔ％N$(C_2H_4OH)_3$ａｑ）に代えた他は、実施例１－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表７に示す。

【0173】

［実施例５－１］

実施例２－４で使用した５重量％の水酸化ナトリウムを５重量％水酸化カリウム（５ｗｔ％ＫＯＨａｑ）に代えた他は、実施例２－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表８に示す。

【0174】

［実施例５－２］

実施例２－４で使用した５重量％の水酸化ナトリウムを４重量％ケイ酸ナトリウム・９水和物（４ｗｔ％$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ａｑ）に代えた他は、実施例２－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表８に示す。

【0175】

［実施例５－３］

実施例２－４で使用した５重量％の水酸化ナトリウムを５重量％トリエタノールアミン（５ｗｔ％N$(C_2H_4OH)_3$ａｑ）に代えた他は、実施例２－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表８に示す。

【0176】

［実施例６－１］

実施例３－４で使用した５重量％の水酸化ナトリウムを５重量％水酸化カリウム（５ｗｔ％ＫＯＨａｑ）に代えた他は、実施例３－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表９に示す。

【0177】

［実施例６－２］
実施例３－４で使用した５重量％の水酸化ナトリウムを５重量％炭酸ナトリウム（５ｗｔ％Na_2CO_3 ａｑ）に代えた他は、実施例３－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表９に示す。

【0178】
［実施例６－３］
実施例３－４で使用した５重量％の水酸化ナトリウムを４重量％ケイ酸ナトリウム・９水和物（４ｗｔ％$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ａｑ）に代えた他は、実施例３－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表９に示す。

【0179】
［実施例６－４］
実施例３－４で使用した５重量％の水酸化ナトリウムを５重量％トリエタノールアミン（５ｗｔ％N（C_2H_4OH）$_3$ ａｑ）に代えた他は、実施例３－４と同じ方法で行った。有機薄膜評価結果を表９に示す。

【0180】
表１～９中、ＳＵＳはステンレス基板、Ｃｕは銅基板、Ｎｉはニッケル基板を意味する。

【0181】
【表1】

実施例	基板	基板前洗浄方法	洗浄時間（分）	SA-1 浸漬時間（分）	接触角測定値	
					水［°］	ＴＤ［°］
１－１	SUS	5wt%NaOHaq	１０	１	９９	３４
１－２	SUS	5wt%NaOHaq	１０	３	１００	３７
１－３	SUS	5wt%NaOHaq	１０	５	９６	３５
１－４	SUS	5wt%NaOHaq	１０	１０	９８	３７
１－５	SUS	5wt%NaOHaq	１０	２０	９９	３４
１－６	SUS	5wt%NaOHaq	１０	３０	１０１	３４

【0182】
【表2】

比較例	基板	基板前洗浄方法	洗浄時間（分）	SA-1 浸漬時間（分）	接触角測定値	
					水［°］	ＴＤ［°］
１－１	SUS	基板前洗浄なし	－	３０	８７	１３
１－２	SUS	5wt%NaOHaq	１０	浸漬なし	４５	１１
１－３	SUS	ＵＶ／オゾン	２０	３０	１０５	３７

【0183】

【表3】

実施例	基板	基板前洗浄方法	洗浄時間（分）	SA-1 浸漬時間（分）	接触角測定値	
					水［°］	TD［°］
２－１	Cu	5wt%NaOHaq	１０	１	１２４	２８
２－２	Cu	5wt%NaOHaq	１０	３	１２８	２９
２－３	Cu	5wt%NaOHaq	１０	５	１２８	２５
２－４	Cu	5wt%NaOHaq	１０	１０	１２３	２８
２－５	Cu	5wt%NaOHaq	１０	２０	１２６	２９
２－６	Cu	5wt%NaOHaq	１０	３０	１２７	２７

【0184】
【表4】

比較例	基板	基板前洗浄方法	洗浄時間（分）	SA-1 浸漬時間（分）	接触角測定値	
					水［°］	TD［°］
２－１	Cu	基板前洗浄なし	—	３０	１０１	２３
２－２	Cu	5wt%NaOHaq	１０	浸漬なし	４６	１０
２－３	Cu	UV／オゾン	２０	３０	１１０	４１

【0185】
【表5】

実施例	基板	基板前洗浄方法	洗浄時間（分）	SA-1 浸漬時間（分）	接触角測定値	
					水［°］	TD［°］
３－１	Ni	5wt%NaOHaq	１０	１	１０２	３２
３－２	Ni	5wt%NaOHaq	１０	３	１０４	３３
３－３	Ni	5wt%NaOHaq	１０	５	１０４	２９
３－４	Ni	5wt%NaOHaq	１０	１０	１０４	３３
３－５	Ni	5wt%NaOHaq	１０	２０	１０６	３４
３－６	Ni	5wt%NaOHaq	１０	３０	１０７	３１

【0186】
【表6】

比較例	基板	基板前洗浄方法	洗浄時間（分）	SA-1 浸漬時間（分）	接触角測定値	
					水［°］	TD［°］
３－１	Ni	基板前洗浄なし	—	３０	７９	１０
３－２	Ni	5wt%NaOHaq	１０	浸漬なし	６７	４
３－３	Ni	UV／オゾン	２０	３０	１０７	３７

【0187】

Entegris, EX1004, p. 724

【表7】

実施例	基板	基板前洗浄方法	洗浄時間（分）	SA-1浸漬時間（分）	接触角測定値	
					水［°］	TD［°］
4－1	SUS	5wt%KOHaq	１０	１０	１０９．９	３５．６
4－2	SUS	5wt%Na_2CO_3aq	１０	１０	１０８．１	３１．４
4－3	SUS	4wt%Na_2SiO_3・$9H_2O$aq	１０	１０	１１０．０	３７．５
4－4	SUS	5wt%$N(C_2H_4OH)_3$aq	１０	１０	１０５．６	３４．３

【0188】
【表8】

実施例	基板	基板前洗浄方法	洗浄時間（分）	SA-1浸漬時間（分）	接触角測定値	
					水［°］	TD［°］
5－1	Cu	5wt%KOHaq	１０	１０	１１１．５	１８．３
5－2	Cu	4wt%Na_2SiO_3・$9H_2O$aq	１０	１０	１１０．２	２７．７
5－3	Cu	5wt%$N(C_2H_4OH)_3$aq	１０	１０	１０２．１	１２．３

【0189】
【表9】

実施例	基板	基板前洗浄方法	洗浄時間（分）	SA-1浸漬時間（分）	接触角測定値	
					水［°］	TD［°］
6－1	Ni	5wt%KOHaq	１０	１０	１１１．５	１８．３
6－2	Ni	5wt%Na_2CO_3aq	１０	１０	９８．２	２７．２
6－3	Ni	4wt%Na_2SiO_3・$9H_2O$aq	１０	１０	１１０．２	２７．７
6－4	Ni	5wt%$N(C_2H_4OH)_3$aq	１０	１０	１０２．１	１２．３

(51)Int.Cl.			FI			テーマコード（参考）
Ｂ０５Ｄ	1/38	(2006.01)	Ｂ０５Ｄ	3/10	Ｅ	
Ｂ０５Ｄ	1/40	(2006.01)	Ｂ０５Ｄ	3/10	Ｊ	
Ｂ０５Ｄ	7/00	(2006.01)	Ｂ０５Ｄ	1/38		
Ｂ０５Ｄ	7/24	(2006.01)	Ｂ０５Ｄ	1/40	Ａ	
Ｂ０５Ｄ	1/02	(2006.01)	Ｂ０５Ｄ	7/00	Ｃ	
			Ｂ０５Ｄ	7/00	Ｅ	
			Ｂ０５Ｄ	7/00	Ｈ	
			Ｂ０５Ｄ	7/00	Ｇ	
			Ｂ０５Ｄ	7/00	Ｆ	
			Ｂ０５Ｄ	7/24	３０２Ａ	
			Ｂ０５Ｄ	7/24	３０２Ｂ	
			Ｂ０５Ｄ	7/24	３０３Ａ	
			Ｂ０５Ｄ	1/02	Ｚ	

(72)発明者　島田　幹也
千葉県市原市五井南海岸１２－５４　日本曹達株式会社高機能材料研究所内
(72)発明者　星　英司
千葉県市原市五井南海岸１２－５４　日本曹達株式会社高機能材料研究所内

Ｆターム(参考) 4D075 AA01 AB01 AB24 AC21 AC45 AC49 AC64 BB65X BB85Y BB95X
CA35 CA36 CA37 DB01 DB11 DB13 DB14 DB18 DB20 DB31
DC22 EB01 EB02 EB49 EC30 EC35 EC54

Espacenet

Bibliographic data: TW201631377 (A) — 2016-09-01

Organometallic solution based high resolution patterning compositions and corresponding methods

Inventor(s): MEYERS STEPHEN T [US]; ANDERSON JEREMY [US]; EDSON JOSEPH BURTON [US]; JIANG KAI [CN]; KESZLER DOUGLAS A [US]; KOCSIS MICHAEL K [US]; TELECKY ALAN J [US]; CARDINEAU BRIAN [US] ± (MEYERS, STEPHEN T, ; ANDERSON, JEREMY, ; EDSON, JOSEPH BURTON, ; JIANG, KAI, ; KESZLER, DOUGLAS A, ; KOCSIS, MICHAEL K, ; TELECKY, ALAN J, ; CARDINEAU, BRIAN)

Applicant(s): INPRIA CORP [US] ± (INPRIA CORPORATION)

Classification: **- international:** ***C07F7/22; G03C1/735; G03F7/038; G03F7/20; G03F7/32***

- cooperative: **G03F7/0042 (US); G03F7/0043 (EP, US); G03F7/2004 (US); G03F7/32 (US); G03F7/322 (EP, US); G03F7/325 (EP, US)**

Application number: TW20150134973 20151023

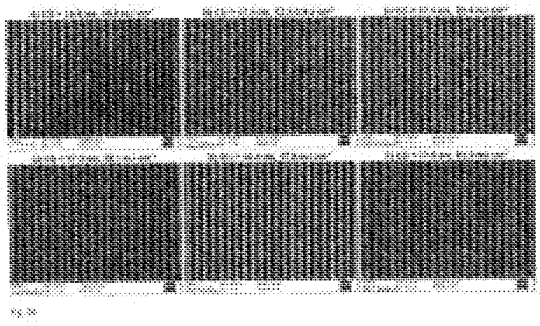
Priority number(s): US201462067552P 20141023 ; US201562119972P 20150224

Also published as: EP3230294 (A1) EP3230294 (A4) JP2018502173 (A) KR20170074953 (A) TWI690766 (B) US10642153 (B2) US2016116839 (A1) US2020064733 (A1) WO2016065120 (A1) less

Abstract of TW201631377 (A)

Organometallic radiation resist compositions are described based on tin ions with alkyl ligands. Some of the compositions have branched alkyl ligands to provide for improved patterning contrast while maintaining a high degree of solution stability. Blends of compounds with distinct alkyl ligands can provide further improvement in the patterning. High resolution patterning with a half-pitch of no more than 25 nm can be achieved with a line width roughness of no more than about 4.5 nm. Synthesis techniques have been developed that allow for the formation of alkyl tin oxide hydroxide compositions with very low metal contamination.

Entegris, EX1004, p. 727



Entegris, EX1004, p. 728

201631377

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201631377 A

(43)公開日： 中華民國 105 (2016) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：104134973 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 10 月 23 日

(51)Int. Cl.： *G03C1/735 (2006.01)* *C07F7/22 (2006.01)*
G03F7/038 (2006.01) *G03F7/20 (2006.01)*
G03F7/32 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/23 美國 62/067,552
2015/02/24 美國 62/119,972

(71)申請人：因普利亞公司 (美國) INPRIA CORPORATION (US)
美國

(72)發明人：密爾斯 史堤芬T MEYERS, STEPHEN T. (US)；安德森 傑洛米 ANDERSON, JEREMY (US)；艾德森 裘瑟芬 柏頓 EDSON, JOSEPH BURTON (US)；蔣凱 JIANG, KAI (CN)；克斯爾 道格拉斯A KESZLER, DOUGLAS A. (US)；科克席斯 麥可K KOCSIS, MICHAEL K. (US)；托爾斯基 亞倫J TELECKY, ALAN J. (US)；卡迪妮歐 布萊恩 CARDINEAU, BRIAN (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：33 項 圖式數：35 共 77 頁

(54)名稱

以有機金屬溶液為主之高解析度圖案化組合物及相對應之方法

ORGANOMETALLIC SOLUTION BASED HIGH RESOLUTION PATTERNING COMPOSITIONS AND CORRESPONDING METHODS

(57)摘要

本發明描述基於含烷基配位體之錫離子的有機金屬輻射抗蝕劑組合物。該等組合物中之一些具有分支鏈烷基配位體以提供經改良之圖案化對比度，同時保持高程度之溶液穩定性。含不同烷基配位體的化合物之摻合物可提供該圖案化之進一步改良。具有不超過25nm之半間距的高解析度圖案化可藉由不超過約4.5nm之線寬粗糙度達成。已研發出使得形成具有極低金屬污染的烷基錫氧化物氫氧化物組合物之合成技術。

Organometallic radiation resist compositions are described based on tin ions with alkyl ligands. Some of the compositions have branched alkyl ligands to provide for improved patterning contrast while maintaining a high degree of solution stability. Blends of compounds with distinct alkyl ligands can provide further improvement in the patterning. High resolution patterning with a half-pitch of no more than 25 nm can be achieved with a line width roughness of no more than about 4.5 nm. Synthesis techniques have been developed that allow for the formation of alkyl tin oxide hydroxide compositions with very low metal contamination.

指定代表圖：

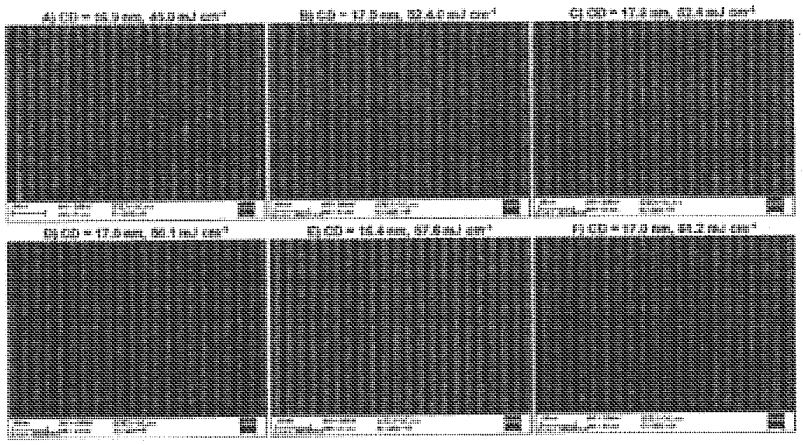


圖20

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】

以有機金屬溶液為主之高解析度圖案化組合物及相對應之方法

ORGANOMETALLIC SOLUTION BASED HIGH RESOLUTION PATTERNING COMPOSITIONS AND CORRESPONDING METHODS

相關申請案之交叉引用

本申請案主張名為「用於形成高解析度輻射可圖案化膜、前驅體化合物及溶液之有機錫化合物及相對應方法」的Meyers等人2014年10月23日申請之美國臨時申請案第62/067,552號及名為「用於形成高解析度輻射可圖案化膜、前驅體調配物及溶液之有機錫化合物及相對應方法」的Meyers等人2015年2月24日申請之美國臨時申請案第62/119,972號之優先權，兩者皆以引用的方式併入本文中。

【技術領域】

本發明係關於使用有機金屬塗層組合物對材料進行圖案化之基於輻射之方法。本發明進一步係關於前驅體溶液，其可經沈積以形成有機金屬塗層，該有機金屬塗層可經輻射圖案化而具有極高解析度，且關於圖案化前後用前驅體溶液所形成之塗佈基板及塗層。

【先前技術】

對於基於半導體之裝置以及其他電子裝置或其他複雜精細結構之形成，一般使材料圖案化以整合該結構。因此，結構一般經由連續沈積及蝕刻步驟之重複方法形成，經由該方法由各種材料形成圖案。以此方式，大量裝置可形成於小區域內。此項技術中之一些進步可涉及減少裝置之佔據面積，其對於提高效能可為合乎需要的。

Entegris, EX1004, p. 731

有機組合物可用作經輻射圖案化之抗蝕劑，使得輻射圖案用於改變與圖案相對應之有機組合物的化學結構。舉例而言，半導體晶圓之圖案化方法可能需要對來自有機輻射敏感材料之薄膜的所需影像進行平板轉印。抗蝕劑之圖案化一般涉及若干步驟，其包括諸如經由遮罩使抗蝕劑曝露於所選能量源以記錄潛像，及隨後顯影且移除抗蝕劑之所選區域。對於正型色調抗蝕劑，曝露區經轉化以使得該等區域可選擇性地得到移除，同時對於負型色調抗蝕劑，未曝露區可更易於移除。

一般而言，圖案可經由輻射、反應氣體或液體溶液顯影以移除抗蝕劑之選擇性敏感部分同時抗蝕劑之其他部分充當保護性抗蝕刻層。液體顯影劑可對潛像顯影尤其有效。基板可選擇性地經由保護性抗蝕劑層之其餘區域中的窗或空隙蝕刻。或者，所需材料可經由保護性抗蝕劑層之其餘區域中所顯影之窗或空隙沈積於底層基板之曝露區中。最終，保護性抗蝕劑層得到移除。可重複進行該方法以形成經圖案化之材料的額外層。可使用化學氣相沈積、物理氣相沈積或其他所需方法來沈積功能性無機材料。可使用額外加工步驟，諸如沈積導電材料或植入摻雜劑。在微製造及奈米製造領域中，積體電路之特徵尺寸已變為極小以達成高積體密度且改良電路功能。

【發明內容】

在第一態樣中，本發明係關於包含有機溶劑及由式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (其中$0 < x < 3$)表示的第一有機金屬化合物之塗佈溶液，其中在溶液中含有0.0025 M至約1.5 M錫，其中R為含有3-31個碳原子之烷基或環烷基，其中烷基或環烷基在第二或第三碳原子處鍵結於錫。

在另一態樣中，本發明係關於包含有機溶劑、第一有機金屬化合物及第二有機金屬化合物之塗佈溶液，該第一有機金屬化合物由式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (其中$0 < x < 3$)表示，其中R為含有3-31個碳原子之

Entegris, EX1004, p. 732

烷基或環烷基，其中烷基或環烷基在第二或第三碳原子處鍵結於錫，且第二有機金屬化合物不同於第一有機金屬化合物且由式$R'SnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (其中$0 < x < 3$)表示，其中R'為直鏈或分支鏈烷基或環烷基且其中R及R'並不相同。

在另一態樣中，本發明係關於用於在基板上對膜進行圖案化之方法，該方法包含：

使膜曝露於不超過約80 mJ/cm^2之EUV劑量；及

使膜顯影以形成半間距不超過約25 nm且線寬粗糙度不超過約5 nm之特徵。

在另一態樣中，本發明係關於在基板上使有機金屬膜圖案化之方法，該方法包含：

以不超過約15 mJ/cm^2之膠凝劑量(dose-to-gel)值使有機金屬膜曝露於EUV輻射中以獲得至少約6之對比度。

此外，本發明係關於包含具有表面及與表面相關聯之塗層之基板的圖案化結構，其中塗層之至少部分由式$(R)_zSnO_{2-z/2-x/2}(OH)_x$ $(0 < (x+z) < 4)$表示，其中R為含有3-31個碳原子之烷基或環烷基，其中烷基或環烷基在第二或第三碳原子處鍵結於錫。

在另一態樣中，本發明係關於包含溶劑及化合物之溶液，該化合物由式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (其中$0 < x < 3$)表示，其中R為具有1至31個碳原子之烷基、環烷基或經取代之烷基部分，溶液具有按重量計不超過約1 ppm之污染物金屬的個別濃度。

此外，本發明係關於用於合成由式RSnOOH或$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ $(0 < x < 3)$表示之化合物之方法，其中R為具有1至31個碳原子之烷基或環烷基部分，該方法包含：

水解具有式$RSnX_3$之前驅體組合物，其中X表示鹵原子(F、Cl、Br或I)或醯胺基或其組合，其中用足量水進行水解以實現水解，其中

Entegris, EX1004, p. 733

水解產物具有按重量計不超過約1 ppm之除錫以外金屬的個別濃度。

【圖式簡單說明】

圖1為含有潛像之經輻射圖案化的結構之示意性透視圖。

圖2為圖1結構之側視平面圖。

圖3為在使潛像顯影來移除未受照射塗料以形成圖案化結構之後圖1結構之示意性透視圖。

圖4為圖3之圖案化結構的側視圖。

圖5為在使潛像顯影來移除受照射塗料以形成圖案化結構之後圖1結構之示意性透視圖。

圖6為圖5之圖案化結構的側視圖。

圖7為底層蝕刻後圖3及圖4之圖案化結構的側視平面圖。

圖8為蝕刻以移除經圖案化、經縮合之塗料後圖7結構之側視平面圖。

圖9為「熱冷凍」雙重圖案化方法流程之側視平面圖。圖1-圖3中所示之方法在使得第一層不溶於第二層之烘烤後重複進行。

圖10為熱解重量分析中重量損失隨溫度變化之圖。

圖11為與圖10之熱解重量分析組合進行的質譜分析隨樣本溫度變化之圖。

圖12為顯示自動態光散射分析所獲得之粒度分佈的直方圖。

圖13為來自用於獲得粒度分佈，諸如圖12之粒度分佈的動態光散射量測之代表性時間相關函數之圖。

圖14為如實例3中所述化合物1之溶液的代表性^{119}Sn NMR光譜圖。

圖15為如實例3中所述化合物1之溶液的代表性^{1}H NMR光譜圖。

圖16為關於如實例3中所述之化合物1的強度隨電噴質譜分析實驗之質荷比(mass-to-charge ratio)變化之圖。

Entegris, EX1004, p. 734

圖17為關於具有不同烷基配位體(正丁基、異丙基及第三丁基)之三種不同塗層組合物的對比度隨膠凝劑量變化之圖。

圖18為以34 nm間距使用17 nm線之13.5 nm波長EUV輻射圖案曝露後及顯影後，經第三丁基錫氧化物氫氧化物圖案化之矽晶圓的掃描電子顯微照片。

圖19為使用13.5 nm波長EUV輻射在22 nm接觸孔之明視野圖案中以44 nm間距及+20%偏差曝露後及顯影後，經異丙基錫氧化物氫氧化物圖案化之矽晶圓的掃描電子顯微照片。

圖20為6種具有各種不同之異丙基錫氧化物氫氧化物及/或第三丁基錫氧化物氫氧化物組合的不同調配物使用具有34 nm間距的17 nm線之13.5 nm波長EUV輻射圖案曝露後及顯影後圖案化之一系列SEM顯微照片。

圖21為標繪劑量規模(dose-to-size)隨用以獲得圖20中之顯微照片的調配物A-F之塗層組合物而變化之曲線圖。

圖22為如實例7中所述製備之i-PrSn$(NMe_2)_3$的^{1}H NMR光譜圖。

圖23為如實例7中所述製備之i-PrSn$(NMe_2)_3$的^{119}Sn NMR光譜圖。

圖24為由實例7中之方法1所製備之異丙基錫氧化物氫氧化物之樣本的熱解重量分析中重量隨溫度變化之曲線圖。

圖25為與圖24之熱解重量分析結合進行之質譜分析。

圖26為由實例7中之方法2所製備之異丙基錫氧化物氫氧化物之樣本的熱解重量分析中重量隨溫度變化之圖。

圖27為曝露於60 mJ cm^{-2}之成像劑量的EUV輻射後，經使用實例7之方法1所合成之異丙基錫氧化物氫氧化物圖案化之矽晶圓的SEM顯微照片，所得14.5 nm抗蝕劑線以34 nm間距圖案化且具有2.9 nm之LWR。

Entegris, EX1004, p. 735

圖28為使用實例10之方法所形成之異丙基錫氧化物氫氧化物之樣本的熱解重量分析中重量隨溫度變化之圖。

圖29為與圖28之熱解重量分析結合進行之質譜分析。

圖30為藉由實例11之方法所合成之第三戊基$Sn(C{\equiv}CPh)_3$的^1H NMR光譜。

圖31為藉由實例11之方法所合成之第三戊基$Sn(C{\equiv}CPh)_3$的^{119}Sn NMR光譜。

圖32為如實例11中所述合成之第三戊基錫氧化物氫氧化物的^{119}Sn NMR光譜。

圖33為如實例11中所述合成之第三戊基錫氧化物氫氧化物的^1H NMR光譜。

圖34為異丙基錫氧化物氫氧化物(右側影像)或第三丁基錫氧化物氫氧化物(左側影像)曝露於30-kEV電子束且以32 nm (頂部)及28 nm (底部)之間距顯影的矽晶圓的一組SEM顯微照片。

圖35為曝露於EUV輻射且顯影為具有100 nm (a)間距及60 nm (b)間距之正型色調影像後經異丙基錫氧化物氫氧化物圖案化之矽晶圓的一組兩個SEM顯微照片。

【實施方式】

已發現，含鍵結於烷基之鍵，尤其分支鏈烷基(包括環狀配位體)之有機錫化合物可用作經改良之輻射圖案化的形成前驅膜之化合物。可用所需劑量之輻射使化合物形成之膜圖案化以達成極高解析度圖案。形成塗層後，有機錫化合物之配位體結構提供良好前驅體溶液穩定性及良好輻射敏感度。儘管已發現含分支鏈烷基配位體之烷基錫化合物以較低輻射劑量尤其提供經改良之圖案化，但使用烷基配位體之混合物經由改造促進圖案化之所得塗層的若干特徵以提供進一步潛在改良。用有機金屬前驅體溶液所形成之塗層的所需特徵提供大輻射吸

Entegris, EX1004, p. 736

收及用於形成經圖案化之金屬氧化物塗層之優良的直接圖案化。包含有機金屬塗層組合物之具有不同於例如錫之金屬或金屬組合的低金屬污染之前驅體溶液提供適用於塗覆之塗層形成，其中金屬污染可能不適合相關聯之材料及裝置。將對用於形成低污染物前驅體溶液之合適處理技術加以描述。可使用合適技術塗佈前驅體溶液。可進行輻射圖案化及潛像顯影以達成具有高程度之解析度及低線寬粗糙度及極小圖案特徵的影像。

曝露於輻射改變受照射有機金屬塗料之組成，其破壞藉由烷基配位體所界定之結構且准許與來自任何來源之濕氣，諸如環境濕氣進一步縮合且反應。基於此等化學變化，溶解速率可經選擇合適的顯影劑組合物實質上在膜之輻射及未受輻射部分之間變化，在一些實施例中用相同塗層促進負型色調圖案化或正型色調圖案化。在負型圖案化中，曝露於輻射及潛在後續縮合將受輻射塗料轉化為相對於未受輻射塗料更抗基於有機溶劑之顯影劑組合物移除的材料。在正型圖案化中，曝露足以改變曝露塗料之極性，例如提高極性，使得可用水性溶劑或其他足夠極性之溶劑選擇性地移除曝露塗料。選擇性移除塗料之至少一部分可留下圖案，其中已移除塗佈區域以使底層基板曝露。照射後使塗層顯影之後，圖案化氧化物材料可用於以極佳圖案解析度促進裝置形成之加工。塗料可設計為對所選輻射，諸如遠紫外光、紫外光及/或電子束敏感。此外，前驅體溶液可調配為穩定的而對商業配送具有合適存放期。

除有機配位體以外，金屬離子一般亦進一步鍵結於一或多種側氧基配位體，亦即M-O及/或羥基配位體，亦即M-O-H。藉由在縮合過程中提供顯著控製得到具有所得顯著加工、圖案化及塗層優點之金屬氧化物，烷基配位體及側氧基/羥基配位體為前驅體溶液及相對應之塗層提供所需特徵。在塗佈溶液中使用有機溶劑支持溶液之穩定

Entegris, EX1004, p. 737

性，同時對於歸因於曝露區相對於未曝露區之溶解性方面的變化而正型色調圖案化及負型色調圖案化，在以極佳顯影速率對比度形成潛影後，基於非水溶液之加工維持使所得塗層選擇性地顯影之能力。具有經溶解經烷基穩定之金屬離子的所需前驅體溶液提供基於適宜溶液之沈積以形成可具有關於抗蝕刻性之高輻射敏感度及極佳對比度的塗層以使得形成精細結構。前驅體組合物之設計可提供形成塗層組合物，該塗層組合物對特定輻射類型及/或能量/波長高度敏感。

咸信前驅體有機金屬組合物之配位體結構提供所觀測之前驅體溶液的所需穩定性以及輻射圖案化功能。特定言之，咸信吸收輻射可提供金屬與有機配位體之間的鍵之破壞以使組合物在經塗佈之材料的受照射及未受照射部分處產生差異。可藉由在顯影之前、顯影之後或顯影前後適當加工曝露膜進一步放大此差異。因此，形成經改良之前驅體溶液的組成變化亦提供經改良之影像顯影。特定言之，受照射塗料可產生對顯影劑具有可調反應之穩定的無機金屬氧化物材料。

經由恰當選擇顯影劑，正型或負型色調影像可得以顯影。在一些實施例中，適合之顯影劑包括例如2.38% TMAH，亦即半導體工業標準。在無圖案缺失之情況下，可在顯影期間由將塗料自顯影後意欲保留塗料之區域移除而使得塗層變薄。相比於習知有機抗蝕劑，本文所述之材料對商業上相關功能層之諸多蝕刻化學反應具有極高抗性。此經由回避中間犧牲無機圖案轉移層而使得加工簡化，否則的話該等層將根據遮罩功能用於補充經圖案化之有機抗蝕劑。此外，塗料可提供適宜的雙重圖案化。具體言之，熱處理後，塗料之圖案化部分在與包括其他前驅體溶液之諸多組合物接觸方面為穩定的。因此，可進行多次圖案化而無需移除此前經沈積之硬遮罩或抗蝕劑塗料。

前驅體溶液包含多核金屬側氧基/羥基陽離子及烷基配位體。可經由用鹵化物配位體、醯胺基配位體或醯炔基(alkynido)配位體水解

Entegris, EX1004, p. 738

相對應之化合物來引入側氧基/羥基配位體。金屬側氧基/羥基陽離子，亦描述為金屬次氧化物陽離子，為具有一或多個金屬原子及共價鍵結氧原子之多原子陽離子。具有以過氧化物為主配位體之金屬次氧化物陽離子描述於Stowers等人之名為「經圖案化無機層、基於輻射之圖案化組合物及相對應的方法」的美國專利8,415,000 ('000專利)中，其以引用的方式併入本文中。金屬次氧化物或金屬氫氧化物之水溶液可傾向於對膠凝及/或沈澱物不穩定。特定言之，溶液在溶劑移除後為不穩定的且可形成具有金屬陽離子之側氧基氫氧化物網狀物。將諸如過氧化物之輻射敏感配位體併入此類溶液中可改良穩定性，但可能保持與網狀物形成相關聯之背景不穩定性。任何不受控制之網狀物形成藉由提供與照射無關之顯影速率確定之路徑，有效降低經塗佈之材料的輻射敏感度及/或顯影速率對比度。已發現使用烷基配位體作為輻射敏感配位體提供經改良之前驅體溶液穩定性，同時提供大輻射吸收量及極佳對比度用於形成極精細之結構。

如本文所述，已發現使用分支鏈烷基配位體，諸如第三丁基或異丙基展現相對於非分支鏈烷基配位體的經改良之圖案化效能。儘管已發現使用分支鏈烷基提供令人想要的圖案化效能，但在一些實施例中，可調配具有鍵結於分支鏈及/或非分支鏈烷基之Sn-C鍵，尤其具有至少一個分支鏈烷基的烷基錫化合物之適合混合物以進一步改良奈米微影圖案化效能。咸信藉由烷基配位體結構之混合物得到之額外靈活性使得可選擇不大可能在單個配位體結構內獲得之多種組合物特性：例如穩定性、溶解性、輻射敏感度、大小等。因此前驅體組合物中之具有不同烷基配位體之混合金屬離子的調配物可為一系列經改良之效能參數提供基礎，包括後續實例中所說明之所需圖案化劑量及線寬粗糙度值。

抗輻射塗層之有機金屬化合物之用途一般描述於Meyers等人之

Entegris, EX1004, p. 739

名為「以有機金屬溶液為主之高分辨率圖案化組合物」之公開的美國專利申請案2015/0056542（「'542申請案」）中，其以引用的方式併入本文中。'542申請案舉例說明用於形成輻射敏感性圖案化層之正丁基SnOOH (n-butylSnOOH)及二乙烯基$Sn(OH)_2$ (di-vinylSn$(OH)_2$)組合物，且描述烷基配位體之合意性，涉及含錫、銦、銻或其組合之化合物。此等一般組合物與本文所述之合適實施例相關。已發現，分支鏈烷基配位體，諸如連接錫及在錫連接之碳處分支(α-碳分支)之第三丁基、異丙基或第三戊基(1,1-二甲基丙基)可有效用作輻射圖案化抗蝕劑，該等抗蝕劑具有比含有非分支配位體之彼等抗蝕劑低的輻射劑量。類似地，在α-碳處分支之其他烷基及環烷基配位體，包括2-丁基、環己基、環戊基、環丁基、環丙基、1-金剛烷基(1-adamantyl)及2-金剛烷基，以及如本文中所述具有烷基配位體之化合物之混合物涵蓋在內且在本發明之範疇內。換言之，具有分支鏈有機配位體之抗蝕劑含有經由第二或第三碳原子鍵結於Sn原子之烷基或環烷基配位體$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ ($0 < x < 3$)，其中R為具有3至31個碳原子之第二或第三烷基或環烷基。或者，此組合物可表示為$R_1R_2R_3CSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ ($0 < x < 3$)，其中R_1及R_2獨立地為具有1-10個碳原子之烷基，R_3為氫或具有1-10個碳原子之烷基，其中R_1、R_2可形成環碳鏈以及R_3亦視情況位於環碳結構中，其中若為環結構，則碳原子之範圍具有加合性。一般熟習此項技術者應認識到R_1、R_2及R_3之次序基本上為任意的，使得不同化合物中基團之比較可考慮任意重新排序且並不改變化合物或化合物之相關比較。在同一概念中，化合物不會經由將H任意指定為R_1或R_2而非R_3而回避此式之範疇，因為該式指示單個H與R_3相關。儘管不希望受理論限制，但咸信此等分支鏈烷基配位體之結構在曝露期間促進Sn-C鍵斷裂，因此提高抗輻射之敏感度。此促進可歸因於第二及第三烷基或碳陽離子中間體相對於相關第一烷基部分之增加的穩定性。儘

Entegris, EX1004, p. 740

管未在Sn-C輻射分解研究中直接記錄，相似特性在表列C-H鍵解離能中顯而易見。因此，本文所述之經改良之組合物經由較低輻射加工以達成具有低線寬粗糙度之高解析度圖案而提供顯著商業優點。如上文所引用之'000專利中所述，相對於用具有以過氧化物為主之配位體的基於金屬氧化物之光阻劑所達成之相似優良解析度及低線寬粗糙度，可因此以用於加工改良之較低輻射劑量來達成具有低線寬粗糙度之高解析度圖案。

相對於具有以過氧化物為主之配位體的無機抗蝕劑材料，新穎前驅體溶液已經調配而具有經改良之穩定性且控制網狀物形成及沈澱。表徵配位體在此情況下為輻射敏感的係指吸收輻射後金屬配位體鍵之不穩定性，使得可使用輻射來引起材料中之化學變化。特定言之，烷基配位體使前驅體溶液穩定，同時亦提供對整個材料之加工的控制，且可調整選擇烷基配位體與金屬離子之比以控制溶液及所得塗層之特性。

包含具有不同烷基配位體之混合物的前驅體組合物可包含具有不同有機配位體之兩種烷基錫化合物、具有不同有機配位體之三種烷基錫化合物、或具有不同烷基配位體之大於三種烷基錫化合物的混合物。一般而言，對於二元或三元混合物，混合物包含至少約8莫耳百分數之具有不同烷基配位體之各組分，在一些實施例中，至少約12莫耳百分數且在其他實施例中，至少約25莫耳百分數之具有不同烷基配位體之各組分。一般熟習此項技術者應認識到上述明確範圍內之混合物組分之其他範圍係涵蓋在內且其在本發明內。

在不存在曝露之情況下，烷基配位體，尤其分支鏈烷基配位體關於縮合使金屬陽離子穩定。特定言之，在以烷基為主的配位體之合適濃度下，若縮合金屬氧化物或金屬氫氧化物之非預期形成及相關聚結完全在室溫下自發進行，則其為極其緩慢的。基於發現此穩定特

Entegris, EX1004, p. 741

性，可用具有良好存放穩定性之高濃度輻射敏感性配位體形成溶液，同時保持適宜加工以形成塗層。來自吸收之輻射之能量可破壞金屬-烷基配位體鍵。當此等鍵受到破壞時，關於縮合之相對應的穩定化降低或消失，且可產生可能呈瞬態中間體之具有不飽和價態之反應性金屬中心，儘管吾人並不欲受理論限制。組合物可經由與大氣或單獨供應之H_2O反應，形成M--OH或經由縮合形成M--O--M鍵而進一步變化，其中M表示金屬原子。因此，可用輻射控制化學變化。具有高輻射敏感性配位體濃度之組合物在避免非預期自發性水解、縮合及聚結方面可為高度穩定的。

就金屬離子之側氧基/羥基配位體而言，此等配位體可在加工期間經由水解形成。在一些實施例中，水解可涉及置換鹼性水溶液中之鹵化物配位體或置換水中之醯胺基配位體($-NR_1R_2$)，隨後收集沈澱水解產物及/或轉移至有機溶劑中。在額外或替代性實施例中，可水解配位體可由羥基配位體置換，該羥基配位體衍生自塗佈及烘烤期間大氣濕氣與前驅體反應。如本文所述，低金屬污染合成方法可藉由合適的替代性水解方法及高純度烷錫前驅體完成。三種該等方法描述於實例中：利用水反應性烷錫化合物且自環境氛圍獲得用於水解之水，或在有機溶劑中添加控制量之純化水以實現水解，或共同使用不含金屬陽離子之鹼及烷錫鹵化物。視方法及合成考慮因素，諸如反應性、易於合成性、毒性及其他因素而定，在其他實施例中可使用對藉由酸或鹼的水溶液或非水溶液之水解敏感的一或多種替代性配位體。一般而言，適合之可水解配位體($RSnX_3$中之X)可包括炔化物(alkynide) RC≡C、烷氧化物RO^-、疊氮化物N_3^-、羧酸酯$RCOO^-$、鹵化物及二烷基醯胺。

經由採用特定合成程序，前驅體烷基錫氧化物氫氧化物可經調配具有極低金屬污染。特定言之，非錫金屬按重量計一般可降低至不

Entegris, EX1004, p. 742

超過百萬分之一(ppm)，且鹼金屬及鹼土金屬按重量計可降低至不超過約十億分之一百(ppb)。可相對應形成化合物之溶液。可製得對底層基板、鄰近層、裝置及加工工具提供低金屬污染風險的所得塗層。低金屬污染可提供用於塗覆用之抗蝕劑組合物的效用，其中某些金屬污染為不合需要的，例如鹼金屬污染。

使得低金屬污染性前驅體形成之加工方法避免使用諸如鹼(例如NaOH)之反應物，其將污染性金屬引入組合物中。可提供低金屬污染之替代性鹼包括例如氫氧化四甲銨(tetramethyl ammonium hydroxide)及其他氫氧化四級銨(quaternary ammonium hydroxide)。此外，水可直接用於有機溶劑中之水解，其中水自大氣提供或以控制量添加。假設半導體裝置製造中指定極低痕量金屬含量(一般為抗蝕劑組合物之< 10 ppb)，若即便引入最少量污染性金屬，尚未識別出技術來將污染性金屬自經調配之烷基錫氧化物氫氧化物抗蝕劑充分移除。因此，用側氧基-羥基配位體經由替代性水解反應置換適當可水解配位體，例如鹵化物或醯胺，該等水解反應並未增加非錫金屬之實質性濃度。可經由合適方法，諸如沈澱、洗滌及再結晶及/或在適合溶劑中再溶解來純化水解產物以移除反應副產物。

一般而言，前驅體塗佈溶液可包含充足輻射敏感性烷基配位體，以使得溶液具有約0.1至約2之輻射敏感性配位體與金屬陽離子之莫耳濃度比。此範圍中之配位體比率可藉由水解呈合適化學計量之SnX_4、$RSnX_3$或R_2SnX_2前驅體(受制於前驅體穩定性及溶解性)來製備。由前驅體溶液所形成之塗層受前驅體溶液中之離子的配位體結構影響，且可為乾燥後金屬周圍之等效配位體結構，或配位體結構可在塗佈及/或乾燥過程期間發生改變。塗層一般亦藉由曝露於實現圖案化功能之輻射而受到影響。一般而言，塗層可由式$(R)_zSnO_{2-z/2-x/2}(OH)_x$ $(0 < (x+ z) < 4)$表示，其中R為具有3-31個碳原子之烷基或環烷

Entegris, EX1004, p. 743

基，其中烷基或環烷基在第二或第三碳原子處鍵結於錫。對於未受照射之塗層，z值可與塗佈溶液值相同或接近，而受照射塗層一般具有較低z值，其可藉由諸如在圖案化後進一步加熱及/或照射趨近為0。特定言之，烷基配位體濃度在前驅體穩定性方面提供出人意料的較大改良，且用有機溶劑，一般極性有機溶劑所形成之溶液控制網狀形成物。儘管不希望受理論限制，合適範圍中之輻射敏感性、低極性配位體濃度明顯降低含相對應的側氧基配位體及/或羥基配位體之金屬陽離子之非預期縮合作用及聚結而使溶液穩定。因此，前驅體溶液可相對於固體沈降為穩定的，無需進一步攪拌至少一週且可能顯著更長時間段，諸如大於一個月。歸因於長久穩定時間，烷基錫氧化物氫氧化物前驅體具有關於潛在商業用途的提高之變通性。可選擇總莫耳濃度以達成所需塗層厚度及所需塗層特性，獲得之特性與所需穩定性程度一致。

可選擇含烷基配位體之多原子金屬側氧基/羥基陽離子以達成所需輻射吸收。特定言之，基於錫之塗料展現對193 nm波長之遠紫外光及13.5 nm波長之極紫外光的良好吸收性。表1列舉針對由水合單丁基氧化錫(monobutyltin oxide hydrate)所形成且在100℃下烘烤之塗料在所選波長下的光學常數(n =折射率且k =消光係數)。

表1

波長(nm)	n	k
193	1.75	0.211
248	1.79	0.0389
365	1.63	0
405	1.62	0
436	1.61	0

為相對應地提供一般用於圖案化之高輻射吸收性，期望在前驅體溶液中包括Sn、In及Sb金屬，但此等金屬可與其他金屬組合以調整

Entegris, EX1004, p. 744

特性，尤其輻射吸收性。Hf提供對電子束材料及極UV輻射之良好吸收性，且In及Sb提供對13.5 nm之極紫外光之強吸收性。舉例而言，可將包含Ti、V、Mo或W或其組合之一或多種金屬組合物添加至前驅體溶液以形成具有移動至較長波長之吸收邊緣的塗料，以提供例如對於248 nm波長紫外光之敏感性。此等其他金屬離子可能或可能不涉及烷基配位體，且用於本文所述之前驅體組合物中之不含烷基配位體之金屬離子的適合之鹽可包括例如有機或無機鹽、醯胺、烷氧化物、或可溶於塗佈前驅體溶液之溶劑中的類似者。對於金屬污染物之測定，所明確特定添加之功能性金屬並不視為污染物，且此等金屬一般可以前驅體溶液中按重量計大於100 ppm的存在量識別，且可針對具體應用對該等金屬進行選擇以避免不希望之污染。

一般而言，所需水解產物可溶解於例如醇、酯或其組合之有機溶劑中以形成前驅體溶液。可選擇塗佈溶液中的物質之濃度以達成溶液之所需物理特性。特定言之，較低總濃度可產生針對諸如旋塗之某些塗佈方法的溶液所需特性，該等塗佈方法可使用合理塗佈參數達成更薄塗層。使用更薄塗層以達成超細圖案化且降低材料成本可為合乎需要的。一般而言，可選擇濃度以適合於所選擇之塗佈方法。塗層特性進一步描述於下文。

一般可用如下文進一步描述之任何合理的塗佈或印刷技術來沈積前驅體溶液。塗層一般經過乾燥，且可在照射之前施加熱量以使塗層穩定或部分縮合。一般而言，塗層為薄的，諸如具有小於10微米之平均厚度，且例如不超過約100奈米(nm)之極薄的次微米級塗層可合乎使極小特徵圖案化的要求。為形成高解析度圖案，可使用輻射敏感性有機組合物引入圖案，且組合物可稱為抗蝕劑，因為組合物之部分經加工而對顯影/蝕刻具有抗性以使得可使用選擇性材料移除來引入所選擇之圖案。可用所選擇之圖案或圖案之負片使乾燥塗層經受適合

Entegris, EX1004, p. 745