之輻射，例如遠紫外光、電子束或紫外光，以形成具有抗顯影劑區域及可溶於顯影劑之區域的潛像。曝露於適合之輻射之後，且在顯影之前，可加熱塗層或以其他方式反應以將潛像與未受照射區進一步區分出來。使潛像與顯影劑接觸以形成物理影像，亦即經圖案化之塗層。可進一步加熱經圖案化之塗層以使表面上經圖案化之其餘塗層穩定。經圖案化之塗層可用作物理遮罩以進行進一步加工，例如根據圖案蝕刻基板及/或沈積額外材料。在按需要使用經圖案化之抗蝕劑之後的加工之適合點處，可移除殘餘經圖案化之塗層，但可將經圖案化之塗層併入至最終結構中。使用本文所述之圖案化組合物可有效實現極其精細之特徵。

在一些實施例中，在無機金屬氧化物材料內經由至少一定縮合作用進行適當穩定化後，可將所得經圖案化之材料作為最終裝置之組件併入結構中。若經圖案化之無機塗料例如作為穩定介電層併入結構中，則可經由用輻射將材料直接圖案化而去除加工程序之諸多步驟。一般而言，已發現，可使用用短波長電磁輻射及/或電子束曝露之薄無機塗料來形成極高解析度結構，且線寬粗糙度可降低至用於形成經改良之圖案化結構的極低水準。

具有更大穩定性之改進前驅體溶液亦提供在基板之輻射曝露部分及未曝露部分之間可能具有更大顯影速率對比度的塗料，其出人意料地可用正型色調圖案化或負型色調圖案化同時達成。具體言之，受照射之塗料或未受照射之塗料可相對更容易由適合之顯影劑組合物溶解。因此，伴隨經改良之組合物及相對應之材料，可經由顯影劑之選擇達成正型或負型色調影像。同時，可經適當隔離使得鄰近元件之間的間距極小，一般鄰近元件之間的電隔離。受照射之塗層組合物可對後續顯影/蝕刻過程極其敏感，使得可將塗層組合物製成極薄的而不損害關於選擇性及乾淨移除塗層組合物之顯影過程之功效，同時將受

Entegris, EX1004, p. 746

照射之圖案化組合物之適合部分保留於基板表面上。進一步縮短曝露於顯影劑之時間的能力與使用薄塗層而不損壞塗層之圖案化部分一致。

積體電子裝置及類似者之形成一般涉及材料之圖案化以形成結構內之獨立元件或組件。此圖案化可涉及不同組合物，該等組合物覆蓋彼此垂直及/或水平接合的堆疊層之所選擇之部分以引起所需功能性。各種材料可包含可具有所選擇之摻雜劑的半導體、介電質、電導體及/或其他類型之材料。本文所述之輻射敏感性有機金屬組合物可用於在裝置內直接形成所需無機材料結構及/或用作替代有機抗蝕劑之輻射可圖案化無機抗蝕劑。在任一情況下，可利用顯著加工改良，且亦可改良經圖案化之材料的結構。

前驅體溶液

用於形成抗蝕劑塗層之前驅體溶液在溶劑，一般有機溶劑中一般包含具有適合之烷基穩定化配位體之錫陽離子。前驅體溶液及最終抗蝕劑塗層係基於金屬氧化物化學，且含烷基配位體之金屬聚陽離子的有機溶液提供具有良好抗蝕劑特性之穩定溶液。分支鏈烷基配位體尤其提供經改良之圖案化能力。配位體提供輻射敏感性，且配位體之特定選擇可影響輻射敏感性。此外，可基於金屬陽離子以及相關配位體之選擇設計前驅體溶液以達成針對所選擇之輻射之輻射吸收的所需程度。可選擇溶液中經配位體穩定之金屬陽離子的濃度以提供針對諸如旋塗之特定沈積方法的適合溶液特性。調配前驅體溶液來達成極高水準之穩定性以使得前驅體溶液具有針對商業產品之合適儲存壽命。如以下部分中所述，前驅體溶液可塗覆至基板表面，乾燥且進一步經加工以形成有效輻射抗蝕劑。設計前驅體溶液以在至少部分移除溶劑後形成塗層組合物，且最終在照射及/或熱處理，曝露於電漿，或類似加工後形成藉由錫氧化物佔優勢之無機固體。

Entegris, EX1004, p. 747

前驅體溶液一般包含一或多種錫陽離子。在水溶液中，金屬陽離子歸因於與水分子相互作用而水合，且可發生水解以將氧原子鍵結於金屬離子來形成氫氧化物配位體或側氧基鍵，相應釋放氫離子。相互作用之性質一般為pH依賴性的。當在水溶液中發生額外水解時，溶液可關於金屬氧化物之沈澱或關於膠凝而變得不穩定。最終，期望形成氧化物材料，但此進程可較佳用基於含有經烷基配位體穩定之金屬陽離子的有機溶劑之前驅體溶液控制。若溶劑置放於具有水蒸氣之大氣之上，則其可包含一定溶解水，該溶解水與接觸溶劑之水的分壓處於平衡，且實例說明使用溶解水來實現對可水解配位體之控制水解。伴隨基於烷基穩定化配位體及有機溶劑之前驅體溶液，可控制氧化進程作為用於將溶液首先加工成塗料且隨後加工成含有機配位體之最終金屬氧化物組合物的程序之部分。如本文所述，烷基配位體，尤其分支鏈烷基配位體及/或烷基配位體之組合，可用於提供對溶液加工成有效輻射抗蝕劑組合物的顯著控制。

一般而言，前驅體化合物可由式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ $(0 < x < 3)$表示，其中R為直鏈或分支鏈(亦即在金屬鍵結碳原子處為第二或第三)烷基。R一般具有1至31個碳原子，其中分支鏈實施例具有3至31個碳原子。特定言之，分支鏈烷基配位體在化合物可在另一表達式中由$R_1R_2R_3CSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ $(0 < x < 3)$表示的情況下為所需的，其中R_1及R_2獨立地為具有1-10個碳原子之烷基，且R_3為氫或具有1-10個碳原子之烷基。在一些實施例中，R_1及R_2可形成環烷基部分，且R_3亦可連接環狀部分中之其他基團。前驅體溶液亦可包含具有不同烷基配位體之組合物的摻合物。例示性分支鏈烷基配位體包括異丙基(R_1及R_2為甲基且R_3為氫)、第三丁基(R_1、R_2及R_3為甲基)、第二丁基(R_1為甲基，R_2為$-CHCH_3$，且R_3為氫)及第三戊基(R_1及R_2為甲基且R_3為$-CHCH_3$)。環烷基配位體之初步實驗已顯示有希望之結果。適合之環基之實例包

Entegris, EX1004, p. 748

括例如1-金剛烷基(-C$(CH_2)_3$(CH)$_3$(CH_2)$_3$或在第三碳原子處鍵結於金屬之三環(3.3.1.13,7)癸烷)及2-金剛烷基(-CH(CH)$_2$(CH_2)$_4$(CH)$_2$(CH_2)或在第二碳原子處鍵結於金屬之三環(3.3.1.13,7)癸烷)。因此，金屬陽離子之溶液準備就緒用於進一步加工。特定言之，將多核錫側氧基/羥基陽離子用作前驅體溶液之附加組分可為合乎需要的，其可準備將溶液進一步形成錫氧化物組合物。一般而言，前驅體溶液包含約0.01 M至約1.4 M金屬多核側氧基/羥基陽離子，在其他實施例中，約0.05 M至約1.2 M，且在額外實施例中約0.1 M至約1.0 M。一般熟習此項技術者應認識到上述明確範圍內之錫多核側氧基/羥基陽離子之其他範圍係涵蓋在內且其在本發明內。

包含具有不同有機配位體之混合物的前驅體組合物可包含具有不同烷基配位體之兩種烷基錫化合物、具有不同烷基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。

金屬一般顯著影響輻射之吸收。錫提供對13.5 nm之極紫外光之強吸收。結合烷基配位體，陽離子亦提供對193 nm波長之紫外光的良好吸收。錫亦提供對電子束輻射之良好吸收。所吸收之能量藉由金屬-有機物相互作用調變，其可產生金屬-配位體之破裂及對材料特性之所需控制。

烷基配位體關於水解產物之非預期自發縮合及聚結使組合物穩定。特定言之，在烷基配位體之高相對濃度下，若縮合作用完全在室溫下自發進行，則縮合金屬氧化物或金屬氫氧化物之形成為極其緩慢

Entegris, EX1004, p. 749

的。基於發現此穩定特性，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水解產物溶液，同時保持適宜加工以形成塗層。輻射敏感性配位體包括形成錫-碳鍵之烷基部分。來自吸收輻射之能量可破壞錫-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。組合物可經由形成M--OH或經由縮合形成M--O--M鍵而變化，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自發形成氫氧化物及縮合方面可為高度穩定的。

具有所需配位體結構之一些適合之金屬組合物可購自商業來源，諸如Alfa Aesar (MA，USA)及TCI America (OR，USA)，參見以下實例，且其他金屬配位體組合物可如下所述進行合成。使用本文所述之方法合成低金屬污染性前驅體組合物。

一般而言，烷基配位體可例如為甲基、乙基、丙基、丁基及分支鏈烷基。適合之分支鏈烷基配位體可例如為異丙基、第三丁基、第三戊基、2-丁基、環己基、環戊基、環丁基、環丙基、1-金剛烷基或2-金剛烷基。使用分支鏈烷基配位體獲得經改良之圖案化結果。但配位體選擇之更全面優點經由使用混合烷基配位體達成，因為各別有利的圖案化特性，諸如藉由不同配位體所賦予之劑量及線寬粗糙度，可經由本文中之教示經由如所提供之實例中所示之多種烷基配位體之摻合獲得。

已發現，輻射固化劑量可基於相應獨立前驅體化合物之輻射劑量大致按線性比例調整用於具有不同烷基配位體之前驅體化合物的混合物。歸因於可與分支鏈烷基配位體一起使用之較低輻射劑量，混合物一般需要包含至少一個分支鏈有機配位體。但相對應地，已發現可用具有不同有機配位體之前驅體化合物的混合物改良線寬粗糙度。儘管不希望受理論限制，但在未顯著降低圖案中之對比度之情況下，混

Entegris, EX1004, p. 750

合物組合物之所觀測到的經改良之線寬粗糙度值可有可能歸因於混合物組合物的經促進之蝕刻。在此情形下，可將觀察結果擴展至含有帶有分支鏈或非分支鏈烷基之有機錫化合物之組合的混合物組合物。

如本文所述，已研發出提供減少金屬污染之加工方法。因此，可調配之前驅體溶液具有極低含量之非錫金屬。一般而言，非錫金屬濃度可均獨立地降低至按重量計不超過約百萬分之一(ppm)，在其他實施例中，按重量計不超過約十億分之兩百(ppb)，在額外實施例中不超過50 ppb，且在其他實施例中不超過約10 ppb的值。在一些實施例中，適當時，可能需要添加其他金屬元素來影響加工，且一般而言，可藉由至少約1重量%且在一些實施例中至少約2重量%之含量識別此等金屬元素，且可因此區別於污染金屬。待降低之金屬污染物尤其包括鹼金屬及鹼土金屬、Au、Ag、Cu、Fe、Pd、Pt、Co、Mn及Ni。一般熟習此項技術者應認識到上述明確含量內之金屬含量之其他範圍係涵蓋在內且其在本發明內。

形成有機錫氧化物氫氧化物組合物之加工此前已涉及使用反應物，該等反應物引入大量非錫金屬污染物，諸如來自氫氧化鈉鹼之鈉。本文所述之替代性合成方法可用於製備具有直鏈或分支鏈烷基配位體之水解產物，包括待市售之未知化合物以及相對應的可具有金屬污染物之市售化合物。尚未發現將鈉移除至充分低之量的方法，因此研發出替代性合成技術。因此，研發出替代性方法使得金屬污染顯著減少。特定言之，可使用無需添加鹼而形成有機錫水解產物的高純度水反應性前驅體化合物。可在非水性溶劑中或用水性溶劑進行水解產物合成，其中產物化合物立即沈澱。在一些實施例中，可引入剛好充足量之水來水解可水解配位體以形成所需烷基錫氧化物氫氧化物。

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，水解可涉及置換可水解配位體以

Entegris, EX1004, p. 751

形成側氧基(O)及/或羥基(-OH)配位體。舉例而言，可在鹼性水溶液中水解鹵化物配位體，隨後轉移至有機溶劑中。然而，對於產生具有低金屬污染之前驅體組合物而言，已發現需要使用替代性反應進行水解。特定實例呈現於下文中。

在一些實施例中，將包含具有有機穩定化配位體及可水解配位體之錫離子的組合物溶解於有機溶劑中，隨後使其與鹼性水溶液接觸，接著可用羥基配位體取代可水解配位體。在提供形成羥基配位體之充足時間之後，假定有機液體不可溶於水液中，則可將水溶液與有機相分離。在一些實施例中，可經由自大氣水水解形成側氧基/羥基配位體。可在大氣濕氣存在下加熱可水解金屬離子組合物，使得側氧基/羥基配位體直接形成於塗料中，歸因於高表面區域其可相對容易。自大氣水水解之實例亦描述於下文中。在額外或替代性實施例中，將實現水解之足量水溶解於有機溶劑以及具有可水解配位體之前驅體化合物中。

為形成具有烷基配位體及可水解配位體之前驅體化合物，亦可在溶液相取代反應中形成M-C鍵。以下反應為針對形成Sn-C鍵之取代反應的代表性適合之反應：

$$n\ RCl + Sn \rightarrow R_nSnCl_{4-n} + \text{殘留物}$$

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

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

$$R_4Sn + SnCl_4 \rightarrow 2\ R_2SnCl_2$$

其中R表示烷基配位體。一般而言，不同適合之鹵化物可在上述反應中被取代。反應可在適合之有機溶劑中進行，其中反應物具有合理溶解性。

就用於形成低金屬污染性前驅體溶液之方法而言，選擇反應物來避免水解反應期間引入金屬污染物以自含可水解基團之烷基錫化合

Entegris, EX1004, p. 752

物形成錫氧化物氫氧化物。實例中成功使用兩種一般方法。在一些實施例中，在有機溶劑中用前驅體化合物進行水解且引入實現水解之足量水。完成可水解配位體之水解的足量水可引自環境水蒸氣或注射於有機溶劑中且混合。或者，可在水中進行水解，其中以不引入金屬污染物之形式引入催化鹼。舉例而言，在實例中，使用市售氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液，歸因於半導體工業中之使用其具有低金屬污染。可針對用於如實例中所述的水解反應之特定方法恰當選擇可水解配位體。

一般而言，所需水解產物化合物可溶解於有機溶劑中，例如醇、酯或其組合。特定言之，適合之溶劑包括例如，芳族化合物(例如，二甲苯、甲苯)、醚(苯甲醚、四氫呋喃)、酯(丙二醇單甲醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate)、乙酸乙酯、乳酸乙酯)、醇(例如，4-甲基-2-丙醇、1-丁醇、甲醇、異丙醇、1-丙醇)、酮(例如，甲基乙基酮)、其混合物及其類似者。一般而言，有機溶劑選擇可受到溶解性參數、揮發性、可燃性、毒性、黏度及與其他加工材料之可能化學相互作用的影響。溶液之組分溶解且合併之後，物質特性可由於部分水合作用及縮合作用發生變化，尤其在塗佈加工期間。當在本文中提及溶液之組合物時，該提及針對添加至溶液時之組分，因為複雜調配物可在溶液中產生可能無法很好表徵之金屬多核物質。對於某些應用，需要有機溶劑具有不低於約10℃之閃點，在其他實施例中不低於約20℃，且在其他實施例中不低於約25℃，及20℃下不超過約10 kPa，在一些實施例中，不超過約8 kPa，且在其他實施例中不超過約6 kPa之蒸氣壓。 一般熟習此項技術者應認識到上述明確範圍內之閃點及蒸氣壓之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。

一般而言，使用適用於形成材料體積之合適的混合設備充分混合前驅體溶液。適合之過濾可用於移除任何污染物或未恰當溶解之其

Entegris, EX1004, p. 753

他組分。在一些實施例中，可能需要自組合形成獨立溶液，該等溶液可經合併形成前驅體溶液。具體言之，可形成包含以下各者中之一或多者的獨立溶液：金屬多核側氧基/羥基陽離子、任何其他金屬陽離子及有機配位體。若引入多種金屬陽離子，則可將多種金屬陽離子引入同一溶液及/或獨立溶液中。一般而言，可充分混合獨立溶液或經合併之溶液。在一些實施例中，隨後將金屬陽離子溶液與以有機物為主之配位體溶液混合，以使得以有機物為主之配位體可與金屬陽離子相共軛。所得溶液可稱為穩定金屬陽離子溶液。在一些實施例中，使得穩定金屬陽離子溶液反應適合之時間段以提供穩定配位體形成，其可能或亦可能不涉及在溶液中形成叢聚物，無論是否引入混合金屬離子。在一些實施例中，在其他加工之前，溶液之反應或穩定化時間可持續至少約5分鐘，在其他實施例中至少約1小時，且在其他實施例中約2小時至約48小時。一般熟習此項技術者應認識到穩定化時段之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。

可選擇前驅體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，較低總濃度可產生用於諸如旋塗之某些塗佈方法的溶液之所需特性，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。

可在相對於初始溶液之變化方面評估前驅體溶液之穩定性。具體言之，若發生相分離伴隨產生大溶膠粒子，或若溶液失去其形成所需圖案之能力，則溶液失去穩定性。基於本文所述之經改良之穩定化方法，在不存在另外混合的情況下，溶液可穩定至少約一週，在其他實施例中至少約2週，在其他實施例中至少約4週。一般熟習此項技術者應認識到穩定化時間之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。溶液經

Entegris, EX1004, p. 754

調配具有充足穩定化時間，可伴隨合適之儲存壽命而在商業上分配該等溶液。

塗料

在所選基板上經由前驅體溶液之沈積及後續加工形成塗料。基板一般呈現上面可沈積塗料之表面，且基板可包含多層，其中表面係關於最上層。在一些實施例中，可處理基板表面以製備用於黏著塗料之表面。此外，可適當時對表面進行清潔及/或平滑化。適合之基板表面可包含任何合理的材料。一些備受關注之基板包括例如矽晶圓、二氧化矽基板、諸如陶瓷材料之其他無機材料、聚合物基板，諸如遍及表面及/或基板層中之有機聚合物、其複合物及其組合。晶圓，諸如相對薄的圓柱形結構可為適宜的，但可使用任何合理的成形結構。聚合物基板或在非聚合物結構上含聚合物層之基板基於其低成本及可撓性對某些應用可為合乎需要的，且可基於可用於加工本文所述之可圖案化材料的相對較低加工溫度選擇適合之聚合物。適合之聚合物可包括例如聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚酯、聚烯烴、其共聚物及其混合物。一般而言，基板需要具有平坦表面，尤其針對高解析度應用。然而，在具體實施例中，基板可具有實質性表面形貌，其中意欲使抗蝕劑塗層填充或平面化特定圖案化應用之特徵。抗蝕劑材料之此類功能描述於Bristol等人之名為「超高速微影成像之預圖案化硬式遮罩」之公開的美國專利申請案2015/0253667A1中，其以引用的方式併入本文中。

一般而言，可使用任何適合之塗佈法將前驅體溶液遞送至基板。適合之塗佈方法可包括例如旋塗、噴塗、浸塗、刀口塗佈、印刷方法，諸如噴墨印刷及網版印刷，及其類似者。此等塗佈方法中之一些在塗佈過程期間形成塗料之圖案，但當前可自印刷或其類似者獲得之解析度具有比如本文所述之可自基於輻射之圖案化獲得之解析度顯

Entegris, EX1004, p. 755

著較低之水準。可將塗料以多個塗佈步驟施用以提供對塗佈過程之更佳控制。舉例而言，可進行多次旋塗以產生所需最終塗佈厚度。可在各塗佈步驟之後或在複數個塗佈步驟之後施用描述於下文之熱加工。

若使用輻射進行圖案化，則旋塗可為相對均勻覆蓋基板之合意方法，但可能存在邊緣效應。在一些實施例中，可以約500 rpm至約10,000 rpm之速率旋轉晶圓，在其他實施例中約1000 rpm至約7500 rpm，且在額外實施例中約2000 rpm至約6000 rpm。可調整旋轉速度以獲得所需塗佈厚度。旋塗可進行約5秒至約5分鐘之時間且在其他實施例中約15秒至約2分鐘。可使用初始低速度旋轉，例如以50 rpm至250 rpm旋轉初始將組合物整體塗敷遍及基板。可用水或其他適合之溶劑進行背面沖洗、邊緣珠粒移除步驟或其類似者以移除任何邊緣珠粒。一般熟習此項技術者應認識到，上述明確範圍內之旋塗參數之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。

塗佈厚度一般可為前驅體溶液濃度、黏度及旋塗之旋轉速度的函數。對於其他塗佈法，一般亦可經由選擇塗佈參數來調整厚度。在一些實施例中，使用薄塗層可為合乎需要的以促進在後續圖案化過程中形成較小及高度解析特徵。舉例而言，塗料在乾燥之後可具有不超過約10微米之平均厚度，在其他實施例中不超過約1微米，在其他實施例中不超過約250奈米(nm)，在額外實施例中約1奈米(nm)至約50 nm，在其他實施例中約2 nm至約40 nm，且在一些實施例中約3 nm至約25 nm。一般熟習此項技術者應認識到上述明確範圍內之厚度之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。可使用x射線反射及/或基於膜之光學特性的橢圓偏振測量法(ellipsometry)之非接觸方法來評估厚度。一般而言，塗層為相對均勻的以有助於加工。在一些實施例中，塗層厚度之變化以不超過平均塗層厚度之±50%而變化，在其他實施例中不超過±40%，且在額外實施例中，不超過相對於平均塗層厚度之約

Entegris, EX1004, p. 756

±25%。在一些實施例中，諸如較大基板上之高均勻性塗層，可以排除1公分邊緣評估塗層均勻性，亦即，並未評估邊緣之1公分內的塗層部分之塗層均勻性。一般熟習此項技術者應認識到上述明確範圍內之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。

塗佈法自身可引起溶劑之一部分蒸發，因為諸多塗佈法形成液滴或具有較大表面積的塗料之其他形式及/或刺激蒸發之溶液移動。當材料中之物質的濃度增加時，溶劑損失往往會增加塗料之黏度。塗佈過程期間之目標可為移除足量溶劑以使塗料穩定用於其他加工。此等物質可在塗佈或連續加熱期間縮合以形成水解產物塗料。一般而言，可在輻射曝露之前加熱塗料以進一步去除溶劑且促進塗料之緻密化。乾燥塗料可一般形成基於連接至金屬之側氧基-羥基配位體的聚合性金屬側氧基/羥基網狀物，其中金屬亦具有一些烷基配位體，或形成由含烷基配位體之多核金屬側氧基/羥基物質構成之分子固體。

溶劑移除過程可能會或可能不會在塗料中殘餘之溶劑之具體量方面得以定量控制，且一般可對所得塗料特性進行經驗評估以選擇對圖案化過程有效之加工條件。儘管成功應用方法並不需要加熱，但加熱塗佈基板以加速加工及/或提高方法之再現性可為合乎需要的。在施加熱以移除溶劑之實施例中，可將塗料加熱至約45℃至約250℃之溫度，且在其他實施例中約55℃至約225℃。用於溶劑移除之加熱可一般進行至少約0.1分鐘，在其他實施例中約0.5分鐘至約30分鐘，且在額外實施例中約0.75分鐘至約10分鐘。一般熟習此項技術者應認識到上述明確範圍內之加熱溫度及時間之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。由於塗料之熱處理及緻密化，塗料可展現折射率及輻射吸收度增加而無對比度顯著損失。

經圖案化之曝露及經圖案化之塗料

可使用輻射對塗料進行精細地圖案化。如上文所指出，可設計

Entegris, EX1004, p. 757

前驅體溶液之組合物及因此相對應的塗料用於充分吸收所需輻射形式。輻射之吸收產生可破壞金屬與烷基配位體之間的鍵之能量，使得烷基配位體中之至少一些可不再用以使材料穩定。輻射分解產物，包括烷基配位體或片段是否可自膜當中擴散出視加工變數及該等產物之身分而定。伴隨吸收足量輻射，曝露塗料縮合，亦即，形成增加之金屬側氧基/羥基網狀物，其可涉及自環境大氣所吸收之水。一般可根據所選圖案傳遞輻射。輻射圖案轉變為在含受照射區域及未受照射區域之塗料中相對應的圖案或潛影。受照射區域包含以化學方式改變之塗料，且未受照射區域一般包含成形塗料。如下文所指出，可在塗料顯影後藉由移除未受照射塗料或者藉由選擇性移除受照射塗料而形成極清晰邊緣。

一般可經由遮罩將輻射引導至塗佈基板或輻射束可經控制掃描遍及基板。一般而言，輻射可包含電磁輻射、電子束(β輻射)或其他適合之輻射。一般而言，電磁輻射可具有所需波長或波長範圍，諸如可見光輻射、紫外輻射或x射線輻射。輻射圖案可達成之解析度一般視輻射波長而定，且一般更短波長輻射達成更高解析度圖案。因此，使用紫外光、x射線輻射或電子束達成特定高解析度圖案可為合乎需要的。

遵循以引用的方式併入本文中之國際標準ISO 21348 (2007)，將紫外光延伸至大於或等於100 nm至小於400 nm之波長之間。氟化氪雷射(krypton fluoride laser)可用作248 nm紫外光之來源。可在接受標準下用若干方式細分紫外範圍，諸如大於或等於10 nm至小於121 nm之極紫外(EUV)及大於或等於122 nm至小於200 nm之遠紫外(FUV)。來自氟化氬雷射(argon fluoride laser)之193 nm線可用作FUV中之輻射源。EUV光已用於在13.5 nm處光影，且由使用高能量雷射或放電脈波激發之Xe或Sn電漿源產生此光。軟x射線可定義在大於或等於0.1

Entegris, EX1004, p. 758

nm至小於10 nm。

可藉由在曝露時間內由整合輻射通量所獲得之通量或劑量來表徵電磁輻射量。適合之輻射通量可為約1 mJ/cm^2至約150 mJ/cm^2，在其他實施例中約2 mJ/cm^2至約100 mJ/cm^2，且在其他實施例中約3mJ/cm^2至約50 mJ/cm^2。一般熟習此項技術者應認識到，上述明確範圍內之輻射通量之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。

伴隨電子束光影，電子束一般誘導二次電子，該等二次電子一般調節受照射材料。解析度至少部分可為材料中之二次電子範圍之函數，其中一般咸信較高解析度由二次電子之較短範圍產生。基於可使用本文所述之無機塗料用電子光影達成的高解析度，無機材料中之二次電子之範圍為受限制的。電子束可藉由束能量表徵，且適合之能量可在約5 V至約200 kV (千伏)範圍內，且在其他實施例中約7.5 V至約100 kV。在30 kV下之經近接校正之束劑量可在約0.1微庫侖/平方公分至約5毫庫侖/平方公分(mC/cm^2)範圍內，在其他實施例中約0.5 $\mu C/cm^2$至約1 mC/cm^2，且在其他實施例中約1 $\mu C/cm^2$至約100 $\mu C/cm^2$。一般熟習此項技術者可基於本文中之教示計算其他束能量下相對應的劑量，且應認識到上述明確範圍內之電子束特性之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。

基於塗料之設計，在具有縮合塗料之受照射區域與具有實質上完整有機配位體之未受照射塗料之間存在較大材料特性對比度。已發現，照射後熱處理可改良在既定劑量下之對比度，但在一些實施例中，不經照射後熱處理亦可達成令人滿意之結果。曝露後熱處理似乎使受照射塗料退火以提高其縮合作用，而不會基於有機配位體-金屬鍵之熱斷裂而顯著縮合塗料之未受照射區域。對於其中使用照射後熱處理之實施例，可在約45℃至約250℃之溫度下進行照射後熱處理，在額外實施例中在約50℃至約190℃，且在其他實施例中在約60℃至

Entegris, EX1004, p. 759

約175℃。曝露後加熱可一般進行至少約0.1分鐘，在其他實施例中約0.5分鐘至約30分鐘，且在額外實施例中約0.75分鐘至約10分鐘。一般熟習此項技術者應認識到上述明確範圍內之照射後加熱溫度及時間之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。如以下部分中所述顯影後，材料特性之高對比度進一步促進圖案中之清晰線形成。

用輻射曝露後，塗料受照射區域及未受照射區域圖案化。參看圖1及圖2，圖案化結構100顯示包含基板102、薄膜103及圖案化塗料104。圖案化塗料104包含受照射塗料之區域110、112、114、116及未受照射塗料之未縮合區域118、120、122。藉由縮合區域110、112、114、116及未縮合區域118、120、122所形成之圖案表示塗料中之潛影，且潛影之顯影論述於以下部分中。

顯影及圖案化結構

影像之顯影涉及使包括潛影之圖案化塗料接觸顯色劑組合物以移除未照射塗料從而形成負像或移除受照射塗層從而形成正像。使用本文所述之抗蝕劑材料，可使用合適顯影溶液以所需解析度進行有效負型圖案化或正型圖案化，一般基於同一塗層。特定言之，至少部分縮合受照射區域來提高金屬氧化物特性，使得受照射材料對有機溶劑之溶解具有抗性，同時未受照射組合物保持可溶於有機溶劑。提及縮合塗料，係指在相對於原始材料提高材料之氧化物特性意義上之至少部分縮合。另一方面，未受照射材料歸因於材料之疏水性不太溶於弱鹼水溶液或弱酸水溶液，使得可使用鹼水溶液移除受照射材料同時維持未受照射材料用於正型圖案化。

含有機穩定化配位體之塗層組合物產生本身具有相對疏水性的材料。照射使有機金屬鍵中之至少一些斷裂將材料轉化成較低疏水性的，亦即，較親水性的材料。此特性之變化提供受照射塗層與未受照射塗層之間的顯著對比度，該對比度提供用同一抗蝕劑組合物進行正

Entegris, EX1004, p. 760

型色調圖案化及負型色調圖案化之能力。具體言之，照射塗料在一定程度上縮合成更多金屬氧化物組合物，然而，在不顯著加熱的情況下縮合程度一般為中度，使得受照射材料相對直接地用適宜之顯影劑顯影。

對於負型色調影像，參看圖3及圖4，圖1及圖2中所示的結構之潛影已經由與顯影劑接觸而顯影形成圖案化結構130。影像顯影之後，基板102經由開口132、134沿頂面曝露。開口132、134、135分別位於未縮合區域118、120、122之位置處。對於正型色調影像，參看圖5及圖6，圖1及圖2中所示結構之潛影已顯影而形成圖案化結構140。圖案化結構140具有圖案化結構130之共軛影像。圖案化結構140具有曝露於受照射區域110、112、114、116之位置處之基板102，該等區域經顯影而形成開口142、144、146、148。

對於負型色調影像，顯影劑可為有機溶劑，諸如用於形成前驅體溶液之溶劑。一般而言，顯影劑選擇可受到關於塗料之溶解性參數、照射及未照射以及顯影劑揮發性、可燃性、毒性、黏度及與其他加工材料之可能存在之化學相互作用的影響。特定言之，適合之顯影劑包括例如芳族化合物(例如，苯、二甲苯、甲苯)、酯((例如，丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸正丁酯、丁內酯(butyrolactone))、醇(例如，4-甲基-2-丙醇、1-丁醇、異丙醇、1-丙醇、甲醇)、酮(例如，甲基乙基酮、丙酮、環己酮、2-庚酮、2-辛酮)、醚(例如，四氫呋喃、二噁烷、苯甲醚(anisole))及其類似者。顯影可進行約5秒至約30分鐘，在其他實施例中約8秒至約15分鐘，且在其他實施例中約10秒至約10分鐘。一般熟習此項技術者應認識到上述明確範圍內之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。

對於正型色調影像，顯影劑一般可為酸或鹼的水溶液。在一些實施例中，可使用鹼水溶液獲得較清晰影像。為降低來自顯影劑之污

Entegris, EX1004, p. 761

染，使用不具有金屬原子之顯影劑可為合乎需要的。因此，氫氧化四級銨組合物，諸如氫氧化四乙銨(tetraethylammonium hydroxide)、氫氧化四丙銨(tetrapropylammonium hydroxide)、氫氧化四丁銨(tetrabutylammonium hydroxide)或其組合作為顯影劑為合乎需要的。一般而言，備受關注之氫氧化四級銨可以式R_4NOH表示，其中R =甲基、乙基、丙基、丁基或其組合。一般可用相同顯影劑使本文所述之塗料顯影，該顯影劑目前通常用於聚合物抗蝕劑，尤其氫氧化四甲銨(TMAH)。可利用呈2.38重量%之市售TMAH，且此濃度可用於本文所述之加工。此外，可使用經混合之氫氧化四級四烷基銨(quaternary tetraalkyl-ammonium hydroxide)。一般而言，顯影劑可包含約0.5重量%至約30重量%，在其他實施例中約1重量%至約25重量%，且在其他實施例中約1.25重量%至約20重量%氫氧化四烷基銨或類似氫氧化四級銨。一般熟習此項技術者應認識到上述明確範圍內之顯影劑濃度之其他範圍係涵蓋在內且其在本發明內。

除主要顯色劑組合物以外，顯影劑可包含其他組合物以促進顯影過程。適合之添加劑包括例如含選自由以下組成之群之陽離子的溶解鹽：銨、d區金屬陽離子(鉿(hafnium)、鋯(zirconium)、鑭(lanthanum)或其類似者)、f區金屬陽離子(鈰(cerium)、鎦(lutetium)或其類似者)、p區金屬陽離子(鋁、錫或其類似者)、鹼金屬(鋰、鈉、鉀或其類似者)及其組合；及含選自由以下組成之群之陰離子的溶解鹽：氟離子、氯離子、溴離子、碘離子；硝酸根、硫酸根、磷酸根、矽酸根、硼酸根、過氧陰離子、丁醇根、甲酸根、草酸根(oxalate)、乙二胺四乙酸(ethylenediamine-tetraacetic acid；EDTA)、鎢酸根(tungstate)、鉬酸根(molybdate)或其類似者及其組合。其他可能適用之添加劑包括例如分子螯合劑，諸如多元胺、醇胺、胺基酸、羧酸或其組合。若存在視情況選用之添加劑，則顯影劑可包含不超過約10重

Entegris, EX1004, p. 762

量%添加劑，且在其他實施例中不超過約5重量%添加劑。一般熟習此項技術者應認識到上述明確範圍內之添加劑濃度之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。可選擇添加劑以改良對比度、敏感度及線寬粗糙度。顯影劑中之添加劑亦可抑制金屬氧化物粒子形成及沈澱。

在較弱顯影劑之情況下，例如較低濃度含水顯影劑、經稀釋之有機顯影劑或其中塗層具有較低顯影速率之組合物，可使用較高溫度顯影過程來提高過程速率。在較強顯影劑之情況下，可降低顯影過程之溫度來降低顯影之速率及/或控制顯影之動力學。一般而言，顯影溫度可在符合溶劑之揮發性的合適值之間進行調整。此外，在溶解塗料接近顯影劑-塗層界面之情況下可在顯影期間用超音波處理分散顯影劑。

可使用任何合理方法將顯影劑塗覆於圖案化塗料。舉例而言，可將顯影劑噴塗於圖案化塗料上。此外，可使用旋塗。對於自動加工，可使用覆液法，其涉及將顯影劑倒於呈靜止形式之塗料上。若需要，可使用旋轉沖洗及/或乾燥完成顯影過程。適合之沖洗溶液包括例如用於負型圖案化之超純水、甲醇、乙醇、丙醇及其組合及用於正型圖案化之超純水。影像顯影之後，將塗料作為圖案安置於基板上。

完成顯影步驟之後，可熱處理塗料以進一步縮合材料且進一步脫水、緻密化或將殘餘顯影劑自材料移除。對於其中氧化物塗料併入至最終裝置中之實施例，可尤其合乎需要此熱處理，但若需要塗料之穩定以促進進一步圖案化，則可能需要對其中塗料用作抗蝕劑且最終得到移除之一些實施例進行熱處理。特定言之，可在其中圖案化塗料展現所需水準之蝕刻選擇性的條件下對圖案化塗料進行烘烤。在一些實施例中，可將圖案化塗料加熱至約100℃至約600℃之溫度，在其他實施例中約175℃至約500℃，且在額外實施例中約200℃至約400℃。加熱可進行至少約1分鐘，在其他實施例中約2分鐘至約1小時，在其

Entegris, EX1004, p. 763

他實施例中約2.5分鐘至約25分鐘。加熱可在空氣、真空或諸如Ar或N_2之惰性氣體環境中進行。一般熟習此項技術者應認識到上述明確範圍內之熱處理溫度及時間之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。同樣，非熱處理，包括毯覆式UV曝露或曝露於諸如O_2之氧化電漿亦可用於類似目的。

在適宜之有機抗蝕劑的情況下，若結構之縱橫比——高度除以寬度變得過大，則結構對圖案崩潰敏感。圖案崩潰可與高縱橫比結構之機械不穩定性相關，使得力，例如與加工步驟相關聯之表面張力使結構元件變形。低縱橫比結構關於潛在變形力更穩定。在本文所述之可圖案化塗料的情況下，歸因於能夠有效加工具有更薄層塗料之結構，經改良之圖案化可無需高縱橫比圖案化塗料即可完成。因此，在不借助圖案化塗料中之高縱橫比特徵的情況下已形成極高解析度特徵。

所得結構可具有清晰邊緣及極低線寬粗糙度。特定言之，除能夠降低線寬粗糙度以外，高對比度亦使得形成較小特徵及特徵之間的空間且能夠形成極佳解析二維圖案(例如尖角)。因此，在一些實施例中，相鄰結構之鄰近線性段可具有不超過約60 nm (30 nm半間距)之平均間距(半間距)，在一些實施例中，不超過約50 nm (25 nm半間距)，且在其他實施例中不超過約34 nm (17 nm半間距)。可藉由設計評估間距且用掃描電子顯微術(SEM)，諸如用自上而下影像確定間距。如本文所用，間距係指空間間隔，或重複結構元件之中心-中心距離，且如此項技術中一般所用，半間距為間距之一半。亦可關於特徵之平均寬度描述圖案之特徵尺寸，其一般遠離角或其類似者進行評估。特徵亦可指材料元件之間的空隙及/或至材料元件之空隙。在一些實施例中，平均寬度可不超過約25 nm，在其他實施例中不超過約20 nm，且在額外實施例中不超過約15 nm。平均線寬粗糙度可不超過約5 nm，在一些實施例中，不超過約4.5 nm，且在其他實施例中約2.5 nm至約4

Entegris, EX1004, p. 764

nm。藉由分析自上而下之SEM影像對線寬粗糙度進行評估以由平均線寬得到3σ偏差。平均值分別包含高頻粗糙度及低頻粗糙度，亦即，短相關長度及長相關長度。有機抗蝕劑之線寬粗糙度主要藉由長相關長度表徵，而本發明有機金屬塗料展現明顯更短之相關長度。在圖案轉移過程中，可在蝕刻過程期間使短相關粗糙度平滑化，產生高得多之保真性圖案。一般熟習此項技術者應認識到上述明確範圍內之間距、平均寬度及線寬粗糙度之其他範圍涵蓋在內且其在本發明內。

圖案化塗料之進一步加工

形成圖案化塗料之後，可進一步加工塗料以促進形成所選裝置。此外，一般可進行進一步之材料沈積、蝕刻及/或圖案化以完成結構。最終可能或可能不移除塗料。可在任何情況下推進圖案化塗料之品質用於形成經改良之裝置，諸如含較小底面積(foot print)之裝置及類似者。

圖案化塗料形成底層基板之開口，如圖3及圖4中之實例所示。如同習知抗蝕劑，圖案化塗料形成蝕刻遮罩，該蝕刻遮罩可用於轉移圖案以選擇性地移除底層薄膜。參看圖7，圖6中之底層薄膜103經圖案化，在基板102上縮合區域110、112、114下分別留下特徵152、154、156。與習知聚合物抗蝕劑相比，本文所述之材料可提供明顯更大之抗蝕刻性。可用圖5及圖6中所示之遮罩圖案進行類似加工，其中相應地自替代性遮罩圖案轉移緊接著之圖案化結構。

或者或另外，根據遮罩圖案之其他材料之沈積可改變底層結構之特性及/或提供與底層結構之接觸。可基於材料之所需特性選擇其他塗料。此外，可經由遮罩中之開口將離子選擇性地植入底層結構內，因為圖案化無機塗料之密度可提供高抗植入性。在一些實施例中，其他沈積材料可為介電質、半導體、導體或其他適合之材料。可使用適合之方法沈積其他沈積材料，諸如基於溶液之方法、化學氣相

Entegris, EX1004, p. 765

沈積(CVD)、濺鍍、物理氣相沈積(PVD)或其他適合之方法。

一般而言，可沈積複數個額外層。結合多層沈積，可進行額外圖案化。若進行任何額外圖案化，則可用額外量之本文所述之塗料，用以聚合物為主之抗蝕劑，用其他圖案化方法或其組合進行。

如上文所指出，可移除或不移除圖案化後塗佈(抗蝕劑)材料之層。若不移除層，則將圖案化塗佈(抗蝕劑)材料併入結構中。對於其中將圖案化塗佈(抗蝕劑)材料併入結構中之實施例，可選擇塗佈(抗蝕劑)材料之特性以提供所需圖案化特性且亦提供結構內材料之特性。

若需要移除圖案化塗料，則塗料充當習知抗蝕劑。圖案化塗料用於在移除抗蝕劑/塗料之前對後續沈積材料進行圖案化及/或經由縮合塗料中之空間用於選擇性地蝕刻基板。可使用適合之蝕刻過程移除縮合塗料。具體言之，為移除縮合塗料，可用例如BCl_3電漿、Cl_2電漿、HBr電漿、Ar電漿或含其他合適處理氣體之電漿進行乾式蝕刻。或者或另外，可例如用酸或鹼的水溶液，諸如HF(水溶液)或緩衝HF(水溶液)/NH_4F或草酸進行濕式蝕刻來移除圖案化塗料。參看圖8，圖8顯示在移除塗料之後的結構。蝕刻結構150包含基板102及特徵152、154、156。

基於金屬側氧基/羥基之塗料尤其宜於使用熱冷凍過程實施多種圖案化，如P. Zimmerman, J. Photopolym. Sci. Technol.,第22卷, 第5期, 2009, 第625頁中一般以習知抗蝕劑描述。含「熱冷凍」之雙重圖案化過程概述於圖9中。第一步中，如關於圖3及圖4所述使用微影過程及顯影使塗料在基板162上形成圖案160。進行加熱步驟164以移除溶劑且縮合塗料，其可能或可能不涉及完全氧化物形成。此加熱步驟等效於上文顯影部分中所述之顯影後加熱步驟。此「熱冷凍」過程使得塗料不溶於塗料之第二層之後續沈積物。進行第二微影及顯影步驟166以在基板162上形成雙重圖案化結構168。在蝕刻步驟170之後，形

Entegris, EX1004, p. 766

成產物雙重圖案化結構172。應注意，直接擴展此過程以成倍增加塗佈及圖案化步驟，且該等擴展涵蓋在內且在本發明內。在多重圖案化方面，本文所述之無機塗料與習知有機抗蝕劑之間的明顯差異為即使在熱烘烤之後，有機抗蝕劑仍然可溶於習知抗蝕劑塗佈溶劑。可用熱烘烤縮合本文所述之抗蝕劑材料，使得其不溶於有機溶劑且可塗覆後續塗層。

實例

實例1 - t-BuSn(NEt$_2$)$_3$之水解產物

此實例描述由第三丁基參(二乙醯胺基)錫(t-butyl tris(diethylamido)tin)製備水解產物前驅體溶液。

由第三丁基參(二乙醯胺基)錫(2)製備具有標稱式t-BuSnO$_{(3/2-x/2)}$(OH)$_x$(其中0 > x < 3) (1)之水解產物氧化物氫氧化物產物，其根據Hänssgen, D.; Puff, H.; Beckerman, N. *Journal of Organometallic Chemistry*, 293, 1985, 191-195中所報導之方法合成，該文獻以引用的方式併入本文中。使用氣密注射器將4.4 g第三丁基參(二乙醯胺基)錫穩定(約125 μL/s)添加至150 mL DI H_2O (18 MΩ)中，形成之即用沈澱物允許靜置5分鐘。攪拌所得漿液30分鐘且隨後經由1號濾紙(Whatman)抽吸過濾。用50 mL一份之DI H_2O將所得固體沖洗3次。在真空中(約5托)在室溫下乾燥過濾及沖洗之後所保留之固體8小時，產生1.9 g水解產物1之粉末狀固體。

由Microanalysis, Inc., Wilmington, DE對粉末樣本進行元素分析而產生22.43% C、4.79% H及0.11% N (質量)。此等結果符合1第三丁基:1錫之組成比(預期：23.01% C、4.83% H、0.0% N)。N含量指示在第三丁基參(二乙醯胺基)錫水解後完全移除二乙胺。在乾燥空氣中對藉由同一程序所製備之粉末進行熱解重量-質譜分析，該等分析同樣符合如圖10及圖11中所示水解產物之近似經驗公式(C_4H_9)SnOOH。逐步

Entegris, EX1004, p. 767

脫水(50℃-150℃，約96%殘餘重量)及脫烷基化/燃燒(200℃-500℃，約73%)觀測到與預期SnO_2產物相對應之最終殘餘重量。

實例2 - i-PrSnCl$_3$之水解產物

此實例描述由異丙基三氯化錫(i-propyltin trichloride)製備水解產物前驅體溶液。

藉由將6.5 g化合物異丙基三氯化錫快速添加至150 mL 0.5-M NaOH(水溶液)中且劇烈攪拌，即刻產生沈澱物來製備異丙基三氯化錫(4,i-PrSnCl$_3$，Gelest)之水解產物氧化物氫氧化物產物(i-PrSnO$_{(3/2-x/2)}$(OH)$_x$，其中0 < x < 3) **(3)**。在室溫下攪拌所得混合物1小時且隨後經由1號濾紙(Whatman)抽吸過濾。用約25 mL一份之DI H_2O將所保留之固體洗滌3次且隨後在真空中(約5托)在室溫下乾燥12小時。

乾燥粉末，即異丙基三氯化錫之水解產物之元素分析(18.04% C、3.76% H、1.38% Cl；Microanalysis, Inc.；Wilmington，DE)指示在異丙基三氯化錫之水解後發生氯離子之實質性移除及近似水解產物經驗公式i-PrSnO$_{(3/2-x/2)}$(OH)$_x$ (其中x ≈ 1) ($C_3H_8O_2Sn$計算值：18.50% C、4.14% H、0.00% Cl)。結果符合異丙基三氯化錫之水解產物之近似經驗公式(C_3H_7)SnOOH。

實例3 -光阻劑溶液之製備

此實例描述由水解產物前驅體製備光阻劑溶液。

藉由將0.1 g乾燥粉末添加至10 mL甲醇(ACS，99.8%)中同時攪拌以形成具有約0.05 M之Sn濃度的混合物來製備化合物1之溶液(實例1)。攪拌24小時之後，經由0.45 μm PTFE針筒過濾器過濾混合物以移除不溶性材料。使用Möbius儀器(Wyatt Technology)所進行的所得前驅體溶液之動態光散射(DLS)分析符合如圖12中所示之具有約1.9 nm平均直徑之叢聚物的單峰質量加權分佈。提供此類粒度分佈之代表性時間相關函數顯示於圖13中。

Entegris, EX1004, p. 768

使用配備有Bruker Prodigy^{tm}低溫探針之Bruker Avance-III-HD 600 MHz光譜儀對d_4-甲醇中所製備之類似溶液進行核磁共振(NMR)光譜分析。代表性^{119}Sn光譜顯示於圖14中，且代表性^{1}H光譜顯示於圖15中。觀測到兩組主要的質子共振，各組由較強(1.58，140 ppm)及較弱(1.55, 1.37 ppm)共振組成。此等位置及積分強度大致與閉合型十二聚叢聚物$[(t\text{-}BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{+2}$或緊密相關化學環境中鍵結於五配位及六配位錫原子之-$C(CH_3)_3$配位體上之甲基質子的預期化學位移一致。以3.33及4.90 ppm為中心之共振歸因於甲醇CH_3及OH質子。在-333.86及-336.10 ppm及在-520.33及-521.48 ppm處觀測到兩組緊密的^{119}Sn共振。此等結果同樣接近於陽離子十二聚叢聚物中之兩個錫環境的預期位移，如藉由Eychenne-Baron等人, *Organometallics* 19, 2000, 1940-1949針對$(n\text{-}BuSn)_{12}$叢聚物所述，其以引用的方式併入本文中。

使用電噴霧電離質譜分析(ESI-MS)表徵同一水解產物之甲醇溶液。代表性正離子模式質譜呈現於圖16中。在譜中觀測到兩種主要陽離子物質。一種為1219之質荷比(m/z)，且另一種為m/z =2435之更強信號。此等m/z比歸因於在水解產物之甲醇溶液中存在雙重帶電($[(t\text{-}BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{+2}$計算值m/z=1218)及單獨帶電(去質子化，$[(t\text{-}BuSn)_{12}(O_{15}(OH)_5]^{+}$ m/z = 2435)陽離子十二聚物質。若干肩峰及衛星峰包圍m/z 2436之峰，其可能表示存在甲氧基(methoxo)及主要十二聚物質之溶合或水合衍生物，且推測對應於經由NMR所觀測到之緊密相關^{119}Sn及^{1}H共振。

藉由將0.16 g乾燥粉末添加至10 mL 4-甲基-2-戊醇(Alfa-Aesar，99%)中同時攪拌以形成具有約0.08 M之Sn濃度的混合物來製備化合物3之溶液(實例2)。攪拌2小時之後，用活化4Å分子篩隔夜乾燥混合物以移除殘餘水，且隨後經由0.45 μm PTFE針筒過濾器過濾以移除不溶性材料。

Entegris, EX1004, p. 769

實例4 -抗蝕劑塗佈、膜加工、負型色調成像

此實例說明基於用極紫外線輻射曝露負型色調影像形成抗蝕劑圖案。將分支鏈烷基錫氧化物氫氧化物光阻劑塗佈於矽晶圓上且使用EUV輻射生成負型色調特徵性對比度曲線。

具有原生氧化物表面之矽晶圓(100 mm直徑)用作用於薄膜沈積之基板。在抗蝕劑沈積之前用六甲基二矽氮烷(hexamethyldisilazane；HMDS)蒸氣底塗劑(vapor prime)處理Si基板。如實例3中所述製備異丙基及第三丁基錫氧化物氫氧化物光阻劑溶液，且分別稀釋至約0.06及0.05 M。如上文所引用之'524申請案中所述製備正丁基錫氧化物氫氧化物($n\text{-}BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$)抗蝕劑溶液(0.057 M Sn)之前驅體溶液。將前驅體溶液旋塗於Si基板上且在以下指定rpm/溫度下烘烤2分鐘以形成烷基錫氧化物氫氧化物抗蝕劑薄膜：1500 rpm/80℃ (^{i}Pr-)；1800 rpm/100℃ (^{n}Bu-)；2000 rpm/100℃ (^{t}Bu-)。

使用EUV光(勞倫斯伯克利國家實驗室微型曝露工具(Lawrence Berkeley National Laboratory Micro Exposure Tool), MET)將直徑約500 μm的50個圓墊之線性陣列投影於晶圓上。調變墊曝露時間以將增加之EUV劑量(7%指數躍階)遞送至各墊。隨後在100-200℃下在加熱板上對抗蝕劑及基板進行曝露後烘烤(PEB) 2分鐘。將曝露膜浸於2-庚酮中15秒且用相同顯影劑沖洗額外15秒以形成負型色調影像，亦即移除塗層之未曝露部分。在DI H_2O中進一步沖洗正丁基錫氧化物氫氧化物抗蝕劑膜30秒。進行最終150℃之2分鐘加熱板烘烤以完成加工。使用J. A. Woollam M-2000光譜橢偏儀量測曝露墊之剩餘抗蝕劑厚度。將所量測之厚度標準化為所量測之最大抗蝕劑厚度且相對於曝露劑量之對數進行標繪以形成一連串PEB溫度下各抗蝕劑之特徵性曲線。標準化厚度相對於劑量對數曲線之最大斜率定義為光阻劑對比度(γ)且在穿過等於1之此點所畫的切線處之劑量值定義為光阻劑膠凝劑量

Entegris, EX1004, p. 770

(D_g)。以此方式，用於表徵光阻劑之常用參數可遵照Mack, C. *Fundamental Principles of Optical Lithography*, John Wiley & Sons, Chichester, U.K; 第271-272頁, 2007進行粗略估計，其以引用的方式併入本文中。

藉由繪製各抗蝕劑之γ與D_g，當各抗蝕劑之PEB溫度增加時，減少之劑量與對比度之間的明確關係得以說明(圖17)。在此發現，相比於以正丁基錫氧化物氫氧化物為主之抗蝕劑，所測試之分支鏈烷基錫氧化物氫氧化物抗蝕劑具有較佳對比度，且當在2-庚酮中顯影時在較低劑量下(如藉由PEB調變)保持相等或較佳對比度。

自分支鏈烷基錫氧化物氫氧化物光阻劑所獲得的經改良之敏感度及對比度藉由曝露於EUV輻射同樣用以產生高解析度圖案。用甲醇將來自實例3之化合物1之溶液稀釋至約0.03 M Sn，隨後以2000 rpm旋塗於基板上且在100℃下在加熱板上烘烤2分鐘。經由橢圓偏振測量法量測到塗佈及烘烤後之膜厚度為約23 nm。

將塗佈基板曝露於極紫外線輻射(勞倫斯伯克利國家實驗室微型曝露工具)。使用13.5-nm波長輻射、偶極照明及0.3之數值孔徑以43 mJ/cm^{2}之成像劑量將呈34-nm間距的17 nm線之圖案投影於晶圓上。隨後在175℃下在加熱板上對圖案化抗蝕劑及基板進行曝露後烘烤(PEB)2分鐘。隨後將曝露膜浸於2-庚酮中15秒，且用相同顯影劑沖洗額外15秒，且最後用DI H_2O沖洗30秒以形成負型色調影像，亦即移除塗層之未曝露部分。顯影之後在150℃下進行最後5分鐘加熱板烘烤。圖18展現所得15.4 nm抗蝕劑線之SEM影像，其以34 nm間距圖案化且其線寬粗糙度(LWR)計算值為4.6 nm。

以類似方式使用i-$PrSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$之溶液(來自實例2之化合物3)經由EUV曝露實現高解析度圖案化。在4-甲基-2-戊醇中將來自實例3之3之溶液稀釋至約0.06 M Sn，且以1500 rpm將其旋塗於第二Si基板

Entegris, EX1004, p. 771

上，且在80℃下在加熱板上烘烤2分鐘。經由橢圓偏振測量法量測到塗佈及烘烤後之膜厚度為約19 nm。使用四極照明以36 mJ/cm^2之成像劑量按44 nm間距以+20%偏差將22 nm接觸孔之明視野圖案投影於晶圓上。隨後在150℃下對圖案化抗蝕劑及基板進行PEB歷時2分鐘。隨後將曝露膜浸於2-辛酮中15秒，且用2-辛酮沖洗額外15秒以形成負型色調影像，其中移除塗層之未曝露部分，留下接觸孔之圖案。顯影之後在150℃下進行最後5 分鐘加熱板烘烤。圖19展現按44 nm間距圖案化之所得22 nm孔之SEM影像。

實例5 -用混合烷基配位體製備光阻溶液

此實例描述包含混合烷基配位體之前驅體溶液的調配，且用於圖案化之此等調配物的有效性描述於以下實例中。

遵照上文實例1中所述之方法由第三丁基參(二乙醯胺基)錫製備第三丁基錫氧化物氫氧化物水解產物(1)。使用氣密注射器將4.4 g(11 mmol)第三丁基參(二乙醯胺基)錫添加至150 mL DI H_2O (18 MΩ)中，形成之即用沈澱物允許靜置5分鐘。攪拌所得漿液30分鐘且隨後經由1號濾紙(Whatman)抽吸過濾，且用60 mL一份之DI H_2O沖洗3次。在真空中(約5托)在室溫下乾燥過濾及沖洗之後所保留之固體17小時，產生1.85 g水解產物第三丁基錫氧化物氫氧化物(1)之粉末狀固體。

同樣藉由上文實例2中所述之方法製備異丙基錫氧化物氫氧化物(3)。在劇烈攪拌的同時將9.65 g (36 mmol)量之異丙基三氯化錫(i-$PrSnCl_3$，Gelest)快速添加至220 mL 0.5-M NaOH(水溶液)中，即刻產生沈澱物。在室溫下攪拌所得混合物1.25小時且隨後經由兩張5號濾紙(Whatman)抽吸過濾。用約30-mL一份之DI H_2O將所保留之固體洗滌3次且隨後在真空中(約5托)在室溫下乾燥16小時。

自各別粉末製備第三丁基錫氧化物氫氧化物水解產物(1)及異丙基錫氧化物氫氧化物水解產物(3)之各別溶液。將1.04 g量之乾燥粉末

Entegris, EX1004, p. 772

第三丁基錫氧化物氫氧化物水解產物添加至100 mL甲醇(ACS，99.8%)中且攪拌24小時，隨之經由0.45 μm PTFE過濾器針筒過濾混合物以移除不溶性粒子。溶劑蒸發及在700℃下在空氣中後續熱分解殘餘固體後樣本之殘餘質量符合假定化學計量轉化為SnO_2的0.035 M之初始Sn濃度。藉由在攪拌的同時將3.129 g乾燥粉末添加至80 mL 4-甲基-2-戊醇(Alfa-Aesar，99%)中來製備異丙基錫氧化物氫氧化物水解產物(3)之溶液。攪拌6小時之後，在活化4Å分子篩內乾燥混合物60小時，隨後經由0.2 μm PTFE薄膜過濾器真空過濾以移除不溶性材料。經由熱分解為氧化物發現溶液之Sn濃度為0.16 M。

藉由將第三丁基錫氧化物氫氧化物水解產物(1)之甲醇溶液與異丙基錫氧化物氫氧化物水解產物(3)之4-甲基-2-戊醇溶液混合，且根據表2中所指定之體積用純溶劑稀釋所得混合物來製備光阻劑調配物A-F (表2)。所得溶液表徵為i-$PrSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$與t-$BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$水解產物之摻合物，其中t-$BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$之分率相對於總Sn濃度表示。

表2

調配物	所添加之體積(mL)				相對於總Sn之t-Bu-Sn (%)
	甲醇	4-甲基-2-戊醇	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

實例6 -用混合烷基配位體前驅體進行之抗蝕劑塗佈、膜加工、負型色調成像

使用混合配位體有機錫氧化物氫氧化物光阻劑藉由曝露於極紫外線輻射產生負型色調圖案。此實例探究使用來自實例5的具有混合

Entegris, EX1004, p. 773

烷基配位體之前驅體溶液進行圖案化。

具有原生氧化物表面之矽晶圓(100 mm直徑)用作用於薄膜沈積之基板。在抗蝕劑沈積之前用六甲基二矽氮烷(HMDS)蒸氣底塗劑處理Si基板。以2000-2500 rpm將來自實例5之抗蝕劑調配物A-F旋塗於基板上且在100℃下在加熱板上烘烤2分鐘。經由橢圓偏振測量法量測到塗佈及烘烤後之膜厚度為約30 nm。將塗佈基板曝露於極紫外線輻射(勞倫斯伯克利國家實驗室微型曝露工具)。使用13.5 nm波長輻射、偶極照明及0.3之數值孔徑呈34 nm間距之17 nm線與空間的圖案投影於晶圓上。隨後在170℃下在加熱板上對圖案化抗蝕劑及基板進行曝露後烘烤(PEB)2分鐘。隨後將曝露膜浸於2-庚酮中15秒，且用相同顯影劑沖洗額外15秒以形成負型色調影像，亦即移除塗層之未曝露部分。顯影之後在150℃下進行最後5分鐘加熱板烘烤。

圖20展現按34 nm間距圖案化之所得抗蝕劑線之SEM影像。使用SuMMIT分析軟體(EUV Technology Corporation)自經使用抗蝕劑調配物A-F圖案化之17 hp線之SEM影像推斷出抗蝕劑臨界尺寸(CD)及線寬粗糙度(LWR)。各調配物之LWR與定尺寸劑量(E_{size})的曲線圖顯示於圖21中。由於t-$BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$之分率增加，在調配物中觀測到劑量(圓點)降低之明顯趨勢。此外，圖21中之摻合調配物的LWR(三角點)實質上分別低於純t-$BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$及i-$PrSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$調配物A與F。

實例7 -經由異丙基參(二甲基醯胺基)錫前驅體製備異丙基錫氫氧化物氧化物水解產物

在惰性氛圍下合成水反應性前驅體，即異丙基參(二甲基醯胺基)錫(i-$PrSn(NMe_2)_3$)且藉由兩種使用1)大氣濕氣及2)液態H_2O之方法進行後續水解，形成i-$PrSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$水解產物。

在氬氣下，向1 L施蘭克調適型圓底燒瓶(Schlenk-adapted round

Entegris, EX1004, p. 774

bottom flask)饋入$LiNMe_2$(81.75g，1.6 mol，Sigma-Aldrich)及無水己烷(700 mL，Sigma-Aldrich)以形成漿液。添加大攪拌棒且密封容器。在氬氣正壓下經由針筒向加料漏斗中饋入i-$PrSnCl_3$ (134.3 g，0.5 mol，Gelest)且使其與反應燒瓶連接。將燒瓶冷卻至-78℃且歷經2小時之時間段逐滴添加i-$PrSnCl_3$。在攪拌的同時使反應隔夜上升至室溫，且使得固體沈澱物靜置。靜置後，在氬氣正壓下經由直列式套管過濾器過濾反應溶液。在真空中移除溶劑且在減壓下(50℃-52℃，1.4 mmHg)蒸餾殘留物，得到淡黃色液體(110 g，75%產率)。布魯克DPX-400 (Bruker DPX-400) (400 MHz，BBO探頭)光譜儀上所收集之C_6D_6溶劑中之餾出物的^1H及^{119}Sn NMR光譜分別顯示於圖22及圖23中。如圖22中所示所觀測到之^1H共振(s, 2.82 ppm, -$N(CH_3)_2$; d 1.26 ppm, -CH_3; m, 1.60 ppm, -CH)匹配所預測之$^i PrSn(NMe_2)_3$之光譜。如圖23中所示，在-65.4 ppm處之主要^{119}Sn共振與伴隨單一錫環境的主要產物一致，化學位移與所報導之單烷基錫醯胺基化合物相當。

自異丙基參(二甲基醯胺基)錫(i-$PrSn(NMe_2)_3$)，經由使用兩種不同方法之H_2O水解製備異丙基錫氧化物氫氧化物水解產物。

方法1：

使用氣密針筒將23.4 g (79.6 mmol)異丙基參(二甲基醯胺基)錫(i-$PrSn(NMe_2)_3$)添加至150 mL正己烷(HPLC級，>99.5%己烷，>95%正己烷)中，在空氣中攪拌5分鐘形成不透明懸浮液，隨後以等體積倒入六個150 mm直徑之培養皿中。使得懸浮液與大氣濕氣反應同時在空氣中蒸發溶劑1.5小時，留下粗固體，收集、合併，且在真空中乾燥15小時，產生15.8 g固態水解產物(化合物3，實例2)。由同一程序所製備之水解產物粉末的元素分析(UC Berkeley Microanalytical Facility)報告18.91% C、4.24% H及0.51% N(質量)之組成，其與二甲基醯胺基配位體之實質性水解及蒸發所得烷基胺一致。結果與

Entegris, EX1004, p. 775

$C_3H_8O_2Sn$: 18.50% C，4.14% H，0.00% N及60.94% Sn(質量)之計算值一致。同一樣本在乾燥空氣中之熱解重量分析(圖24)指示假定完成分解為SnO_2，以500℃下之殘餘重量(75.9%)計的約60% (質量)之Sn組成。同一分解之質譜分析(圖25)指示存在-C_3H_6。綜合而言，此等結果與i-PrSnSn$O_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (其中$x \approx 1$)的經驗組成一致，且可能存在少量殘餘二甲基醯胺基。

方法2：

使用氣密針筒將1.0 g (3.4 mmol)異丙基參(二甲基醯胺基)錫(i-PrSn$(NMe_2)_3$)直接快速地添加至15 mL DI H_2O(18.2MΩ)中且劇烈攪拌以形成漿液，攪拌該漿液額外60分鐘。隨後經由0.7-μm過濾器真空過濾此漿液且用10 mL DI H_2O洗滌所保留之固體。隨後收集固體且在真空中乾燥16小時，產生0.7 g固態水解產物。在乾燥空氣中對由同一程序所製備之水解產物粉末進行的熱解重量分析(圖26)同樣與3 (實例2)即i-PrSnSn$O_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (其中$x \approx 1$)之經驗組成一致。重量損失歸因於逐步脫水(50℃-175℃，約95.7%殘餘重量)且如基於3完全分解為SnO_2所預期觀測到脫烷基化/燃燒(200℃-500℃，約77%殘餘重量)。

實例8-有機錫氧化物氫氧化物光阻劑溶液之痕量金屬分析

藉由將根據先前實例中方法1製備之15.8 g乾燥粉末添加至810 mL 4-甲基-2-戊醇(高純度產品)中，且攪拌24小時來製備抗蝕劑前驅體溶液。攪拌後，經由0.22 μm PTFE過濾器抽吸過濾混合物以移除不溶性材料。溶劑蒸發且在700℃下在空氣中後續煅燒固體後，樣本之殘餘質量與假定化學計量轉化為SnO_2的0.072 M之初始Sn濃度一致。

相對於使用氫氧化鈉水溶液及異丙基三氯化錫所製備之水解產物評估上述抗蝕劑前驅體溶液中之痕量金屬濃度。用4-甲基-2-戊醇將上文所製備之0.072 M溶液進一步稀釋至0.042 M (Sn)。藉由如實例2中所述用NaOH水溶液水解i-PrSnCl_3來製備第二異丙基錫氧化物氫氧

Entegris, EX1004, p. 776

化物前驅體溶液，且用相同高純度4-甲基-2-戊醇稀釋至0.42 M Sn。使用感應耦合電漿質譜分析(ICP-MS，Balazs Nanoanalysis，Fremont，CA)分析兩種溶液之等分試樣以測定22種金屬之濃度，較低偵測極限(LDL)為十億分之十(ng /g)。此等分析之結果呈現於表3中。在兩種情況下，除鈉(Na)之外的全部分析金屬之濃度為<10 ppb。即使用18MΩ DI H_2O洗滌三次後，仍發現含有用NaOH(水溶液)所製備之水解產物的抗蝕劑溶液(A)含有34,000 ppb殘餘鈉。對比而言，如藉由無鹼水解所預料，發現自異丙基(參) 二甲基醯胺基錫之水解產物所製備之抗蝕劑溶液(B)含有<10 ppb Na。

如藉由ICP-MS所量測LDL為10 ppb之i-PrSnSnO$_{(3/2-x/2)}$(OH)$_x$光阻劑前驅體溶液中之痕量金屬濃度顯示於表3中。

表3

金屬		濃度，ppb (ng/g)	
		抗蝕劑前驅體A i-PrSnCl$_3$ / NaOH	抗蝕劑前驅體B/ i-PrSn(NMe$_2$)$_3$ /空氣
鋁	(Al)	< 10	< 10
砷	(As)	< 10	< 10
鋇	(Ba)	< 10	< 10
鎘	(Cd)	< 10	< 10
鈣	(Ca)	< 10	< 10
鉻	(Cr)	< 10	< 10
鈷	(Co)	< 10	< 10
銅	(Cu)	< 10	< 10
金	(Au)	< 10	< 10
鐵	(Fe)	< 10	< 10
鋰	(Li)	< 10	< 10
鎂	(Mg)	< 10	< 10
錳	(Mn)	< 10	< 10
鎳	(Ni)	< 10	< 10

Entegris, EX1004, p. 777

鈀	(Pd)	< 10	< 10
鉀	(K)	< 10	< 10
銀	(Ag)	< 10	< 10
鈉	(Na)	34,000	< 10
鈦	(Ti)	< 10	< 10
鎢	(W)	< 10	< 10
釩	(V)	< 10	< 10
鋅	(Zn)	< 10	< 10

實例9 -含低痕量金屬污染之光阻劑的膜塗佈、加工及負型色調成像

具有原生氧化物表面之矽晶圓(100 mm直徑)用作用於薄膜沈積之基板。在抗蝕劑沈積之前用六甲基二矽氮烷(HMDS)蒸氣底塗劑處理Si基板。經由0.45 nm針筒過濾器將來自實例8之0.072 M抗蝕劑溶液分配於基板上，以1500 rpm旋塗，且在100℃下在加熱板上烘烤2分鐘。經由橢圓偏振測量法量測到塗佈及烘烤後之膜厚度為約25 nm。將塗佈基板曝露於極紫外線輻射(勞倫斯伯克利國家實驗室微型曝露工具)。使用13.5 nm波長輻射、偶極照明及0.3之數值孔徑將呈34-nm間距之17 nm線與空間的圖案投影於晶圓上。隨後在180℃下在加熱板上對圖案化抗蝕劑及基板進行曝露後烘烤(PEB)2分鐘。隨後將曝露膜浸於2-庚酮中15秒，且用相同顯影劑沖洗額外15秒以形成負型色調影像，亦即移除塗層之未曝露部分。顯影之後在150℃下進行最後5分鐘加熱板烘烤。圖27顯示基板上之所得抗蝕劑線/空間圖案之SEM影像，其經60 mJ cm^{-2}之成像劑量、以34 nm間距圖案化且具有2.9 nm之LWR之14.5 nm抗蝕劑線進行定義。

實例10 -經由用有機鹼水溶液水解異丙基三氯化錫製備異丙基錫水解產物

藉由在劇烈攪拌之同時將6.5 g (24 mmol)化合物4 i-$PrSnCl_3$快速添加至150 mL 0.5-M 氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液中，即刻產生沈

Entegris, EX1004, p. 778

澱物來製備i-PrSnCl$_3$之水解產物。 TMAH在式中不含金屬陽離子，使得其引入而具有低金屬污染。在室溫下攪拌所得混合物1小時且隨後經由1號濾紙(Whatman)抽吸過濾。用約25 mL一份之DI H_2O洗滌所保留之固體3次且隨後在真空中(約5托)在室溫下乾燥12小時。乾燥粉末水解產物之元素分析(18.67% C、4.22% H、0.03% N、0.90% Cl；Microanalysis, Inc.；Wilmington，DE)與水解及沖洗後實質性移除之氯離子一致，且同樣與一般化學計量i-PrSnSnO$_{(3/2-x/2)}$(OH)$_x$ (其中x ≈ 1)一致($C_3H_8O_2Sn$計算值：18.50% C、4.14% H、0.00% Cl)。藉由相同程序所製備之水解產物粉末的(乾燥空氣)TGA-MS分析(圖28及圖29)同樣與上述者一致。重量損失歸因於逐步脫水(50℃-175℃，約97.0%殘餘重量)且如基於完全分解為SnO_2所預期觀測到脫烷基化/燃燒(200℃-500℃，約77.5%殘餘重量)。儘管此實驗並非實施用於特定測試低金屬污染物，但如本文伴隨實例中所說明，該實驗設計以指示合成具有低金屬污染之產物第三戊基錫氧化物氫氧化物的能力。

實例11 -經由烷基錫參(炔化物)之水性水解製備烷基錫氫氧化物氧化物水解產物

經由(1,1-二甲基丙基)錫參(苯乙炔) ((1,1-dimethylpropyl) tin tris(phenylacetylide))，即第三戊基Sn(C≡CPh)$_3$ (化合物7)之水性水解製備第三戊基錫氫氧化物氧化物水解產物，即第三戊基SnO$_{(3/2-x/2)}$ (0 < x < 3) (化合物6)。

如Levashov, A.S.; Andreev, A. A.; Konshin, V. V. *Tetrahedron Letters*, 56, 2015, 56, 1870-1872中所報導合成四(苯乙炔)錫，即Sn(C≡CPh)$_4$ (化合物8)，其以引用的方式併入本文中。隨後藉由以下Jaumier等人之方法(Jaumier P.; Jousseaume, B.; Lahcini, M. *Angewandte Chemie,國際版*, 38, 1999, 402-404，其以引用的方式併入本文中)之修改經由化合物8之轉移金屬化製備化合物7：在150-mL燒

Entegris, EX1004, p. 779

瓶中，將$Sn(C\equiv CPh)_4$ (9.53 g/19.33 mmol)溶解於無水甲苯(80 mL)中。隨後使氮氣鼓泡通過溶液10分鐘，且溶液在冰浴中冷卻。隨後逐滴添加1,1-二甲基丙基溴化鎂(1,1-dimethylpropylmagnesium bromide)於乙醚(30 mL/1 N)中之溶液。將溶液升溫至室溫且攪拌兩小時。隨後經由二氧化矽過濾反應混合物且在真空中縮合。在無水己烷中音波處理所得固體、過濾，且在真空中縮合上澄液。隨後歷經約2小時時程在-10℃下由20%甲醇水溶液(v/v)再結晶所得蠟狀固體。在圖30及圖31中發現藉由此方法所合成之化合物第三戊基$Sn(C\equiv CPh)_3$的代表性^{119}Sn及^1H NMR光譜。圖30描繪^1H NMR光譜。圖31描繪^{119}Sn NMR光譜。

經由Jaumier等人*Chemical Communications,* 1998, 369-370(其以引用的方式併入本文中)針對非分支鏈烷基錫炔化物(unbranched alkyltin alkynides)所描述之方法的修改藉由用H_2O水解第三戊基$Sn(C\equiv CPh)_3$來製備第三戊基錫氫氧化物氧化物，即第三戊基$SnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (其中$0 < x < 3$) (化合物6)。 在50 mL燒瓶中，將第三戊基$Sn(C\equiv CPh)_3$溶解於四氫呋喃(20 mL/2 %水)及0.5 mL水中。在室溫下攪拌溶液兩天且收集沈澱物且溶解於氯仿(chloroform)中。經由0.2 μm PTFE過濾器過濾所得溶液，且在真空下移除溶劑。在$CDCl_3$中收集代表性^{119}Sn(圖32)及^1H NMR光譜(圖33)。在-340.65及-489.29 ppm處所觀測到之^{119}Sn共振為式$[(RSn)_{12}O_{14}(OH)_6](OH)_2$之閉合型十二聚叢聚物中的相應五及六配位錫原子之特徵。^1H共振同樣指示在兩種化學環境中存在1,1-二甲基丙基配位體，且重要的是，相對於圖32及圖33僅觀測到極弱苯基共振(7.29-7.60 ppm)，其指示苯乙炔配位體之幾乎完全水解且移除。儘管此實驗並非實施用於特定測試低金屬污染物，但如本文伴隨實例中所說明，該實驗提供使得合成具有低金屬污染之產物第三戊基錫氧化物氫氧化物的合成方法。

實例12 -抗蝕劑塗佈、膜加工、用電子束曝露進行負型色調成像

Entegris, EX1004, p. 780

如實例3中所述製備t-$BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$及i-PrSnSn$O_{(3/2-x/2)}(OH)_x$抗蝕劑前驅體溶液。使用具有概括於表4中之加工參數之電子束微影旋塗溶液且圖案化。具有原生氧化物表面之矽晶圓(25×25 mm^2)用作用於薄膜沈積之基板。在抗蝕劑塗佈之前在25 W O_2電漿中在15毫托下灰化基板1分鐘。經由0.45 nm針筒過濾器將前驅體溶液分配於基板上，以指定rpm旋塗30秒，且在指定溫度下在加熱板上烘烤2分鐘(塗覆後烘烤，PAB)。經由橢圓偏振測量法量測塗佈及烘烤後之膜厚度。以指定劑量將塗佈基板曝露於經光柵化之30 keV電子束以形成線/空間圖案。隨後在表4中所示溫度下在加熱板上對圖案化抗蝕劑及基板進行曝露後烘烤(PEB) 2分鐘。隨後將曝露膜浸於顯影劑中15秒且用相同顯影劑沖洗額外15秒以形成負型色調影像，亦即，移除塗層之未曝露部分。顯影之後在150℃下進行最後5 分鐘加熱板烘烤。圖34展現基板上之呈32 nm(頂部)及28 nm (底部)之間距的所得抗蝕劑線/空間圖案之SEM影像。

表4

抗蝕劑前驅體調配物	t-$BuSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$	i-PrSnSn$O_{(3/2-x/2)}(OH)_x$
溶劑	甲醇	4-甲基-2-戊醇
塗佈速度(rpm)	1500	2500
PAB溫度(℃)	100	80
抗蝕劑膜厚度(nm)	40	31
PEB溫度(℃)	170	120
顯影劑	2-庚酮	2-辛酮
成像劑量(μC cm^{-2})	1022	696
32 / 28 nm間距抗蝕劑線臨界尺寸(nm)	15.2 / 13.5	16.2 / 15.1

實例13 -以EUV曝露進行正型色調成像

分支鏈烷基錫氧化物氫氧化物抗蝕劑用於使用EUV輻射產生正型

Entegris, EX1004, p. 781

色調影像。使用描述於實例7中之方法1製備i-$PrSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$水解產物(化合物3)，且溶解於4-甲基-2-戊醇中以產生約0.07M Sn前驅體溶液。具有原生氧化物表面之矽晶圓(100 mm直徑)用作用於薄膜沈積之基板。在塗佈之前在晶圓上進行六甲基二矽氮烷(HMDS)蒸氣底塗。經由移液管將前驅體溶液分配於基板上，以1500 rpm旋塗30秒，且在100℃下在加熱板上烘烤2分鐘。經由橢圓偏振測量法量測到塗佈及烘烤後之膜厚度為約23 nm。在Berkeley MET上進行EUV曝露。使用13.5 nm波長輻射、0.3之數值孔徑的環形照明及以25 mJ cm^{-2}之成像劑量將呈不同間距的一系列線及空間圖案投影於晶圓上。曝露後即刻在150℃下空氣中在加熱板上烘烤抗蝕劑及基板2分鐘。

將曝露膜浸於NaOH水溶液之0.52 M溶液中15秒且用H_2O沖洗15秒以顯現正型色調影像，亦即，移除塗層之曝露部分。顯影之後在150℃下進行最後5分鐘加熱板烘烤。在圖35中發現以100 nm(a)及60 nm (b)間距經圖案化之正型色調抗蝕劑線之SEM影像。

上述實施例意欲為例示性且並非為限制性的。其他實施例在申請專利範圍內。此外，儘管已參考特定實施例描述本發明，但熟習此項技術者應認識到，在不偏離本發明之精神及範疇之情況下，可在形式及細節上作出改變。以引用的方式對以上文獻之任何併入為限制性的，因此並未併入與本文之明確揭示內容相反之標的物。

【符號說明】

100	圖案化結構
102	基板
103	薄膜
104	圖案化塗料
110	受照射塗料之區域/受照射區域/縮合區域
112	受照射塗料之區域/受照射區域/縮合區域

Entegris, EX1004, p. 782

114	受照射塗料之區域/受照射區域/縮合區域
116	受照射塗料之區域/受照射區域/縮合區域
118	未受照射塗料之未縮合區域
120	未受照射塗料之未縮合區域
122	未受照射塗料之未縮合區域
130	圖案化結構
132	開口
134	開口
135	開口
140	圖案化結構
142	開口
144	開口
146	開口
148	開口
150	蝕刻結構
152	特徵
154	特徵
156	特徵
160	圖案
162	基板
164	加熱步驟
166	顯影步驟
168	雙重圖案化結構
170	蝕刻步驟
172	雙重圖案化結構

Entegris, EX1004, p. 783

201631377

201631377

發明摘要

※ 申請案號：104134973

※ 申請日：104.10.23

※IPC 分類：G03C1/735(2006.01)
C07F7/22(2006.01)
G03F7/038(2006.01)
G03F7/20(2006.01)
G03F7/32(2006.01)

【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

【中文】

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25 nm之半間距的高解析度圖案化可藉由不超過約4.5 nm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。

【英文】

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. 784

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（20）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

Entegris, EX1004, p. 785

申請專利範圍

1. 一種塗佈溶液，其包含有機溶劑及由式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (其中$0 < x < 3$)表示之第一有機金屬化合物，該溶液中含約0.0025 M至約1.5 M錫，其中R為含3-31個碳原子之烷基或環烷基，其中該烷基或環烷基在第二或第三碳原子處鍵結於該錫。
2. 如請求項1之塗佈溶液，其中該第一有機金屬化合物包含第三丁基錫氧化物氫氧化物($R = -C(CH_3)_3$)、異丙基錫氧化物氫氧化物($R = -CH(CH_3)_2$)、第三戊基錫氧化物氫氧化物($R = -C(CH_2CH_3)(CH_3)_2$)或其混合物。
3. 如請求項1之塗佈溶液，其進一步包含第二有機金屬化合物，該第二有機金屬化合物不同於該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，且R'為直鏈或分支鏈烷基或環烷基。
4. 如請求項1之塗佈溶液，其中該有機溶劑包含醇。
5. 如請求項1之塗佈溶液，其具有約0.5厘泊(cP)至約150 cP之黏度及約0.01 M至約1.0 M之錫濃度。
6. 一種塗佈溶液，其包含有機溶劑、由式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (其中$0 < x < 3$)表示之第一有機金屬化合物，其中R為含3-31個碳原子之烷基或環烷基，其中該烷基或環烷基在第二或第三碳原子處鍵結於該錫，及第二有機金屬化合物，該第二有機金屬化合物不同於該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。
7. 如請求項6之塗佈溶液，其中該第一有機金屬化合物包含第三丁基錫氧化物氫氧化物($R = -C(CH_3)_3$)、異丙基錫氧化物氫氧化物

Entegris, EX1004, p. 786

(R = $-CH(CH_3)_2$)、或第三戊基錫氧化物氫氧化物(R = $-C(CH_2CH_3)(CH_3)_2$)。

8. 如請求項6之塗佈溶液，其中R及R'各自獨立地為分支鏈烷基或環烷基。

9. 如請求項6之塗佈溶液，其中該第二有機金屬化合物在該塗佈溶液中佔該等有機金屬化合物之至少約10重量%。

10. 如請求項6之塗佈溶液，其進一步包含不同的第三有機金屬化合物，其由式$R''SnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (其中$0 < x < 3$)表示，其中R"為直鏈或分支鏈烷基或環烷基，其中該第三有機金屬化合物在該塗佈溶液中佔該等有機金屬化合物之至少約10重量%。

11. 如請求項6之塗佈溶液，其中該溶劑包含醇，且其中該等有機金屬化合物產生約0.0025 M至約1.5 M之錫離子濃度。

12. 一種在基板上對膜進行圖案化之方法，該方法包含：

使該膜曝露於不超過約80 mJ/cm^2之EUV劑量；及

使該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。

13. 如請求項12之方法，其中該EUV劑量為約12 mJ/cm^2至約75 mJ/cm^2。

14. 如請求項12之方法，其中該半間距不超過約18 nm。

15. 如請求項12之方法，其中該有機金屬膜包含由式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (其中$0 < x < 3$)表示之第一有機金屬化合物，其中R為含3-31個碳原子之烷基或環烷基，其中該烷基或環烷基在第二或第三碳處鍵結於該錫。

16. 如請求項12之方法，其進一步包含曝露後使該膜顯影以經由移除該膜之未曝露部分形成負影像。

17. 如請求項12之方法，其進一步包含曝露後使該膜顯影以經由移

Entegris, EX1004, p. 787

除該膜之曝露部分形成正影像。

18. 一種在基板上對有機金屬膜進行圖案化之方法，該方法包含：

以不超過約15 mJ/cm^2之膠凝劑量值使該有機金屬膜曝露於EUV輻射中以獲得至少約6之對比度。

19. 一種圖案化結構，其包含具有表面及與該表面相關聯之塗層的基板，其中該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3-31個碳原子之烷基或環烷基，其中該烷基或環烷基在第二或第三碳原子處鍵結於該錫。

20. 如請求項19之圖案化結構，其中z小於約1。

21. 如請求項19之圖案化結構，其中z小於約1且比率(2-z/2-x/2):x大於約1。

22. 如請求項19之圖案化結構，其中該基板包含聚合物薄片、元素矽及/或陶瓷材料。

23. 如請求項19之圖案化結構，其中該塗層具有不超過約50 nm之平均厚度。

24. 如請求項19之圖案化結構，其中該塗層形成圖案，該圖案之至少一部分形成具有不超過約25 nm之半間距之特徵。

25. 一種溶液，其包含溶劑及由式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (其中$0 < x < 3$)表示之化合物，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，該溶液具有按重量計不超過約1 ppm之污染性金屬之個別濃度。

26. 如請求項25之溶液，其中R為含3-31個碳原子之烷基或環烷基，其中該烷基或環烷基在第二或第三碳原子處鍵結於該錫。

27. 如請求項25之溶液，其具有按重量計不超過約500 ppb之個別污染性金屬濃度，其中污染性金屬具有按重量計小於100 ppm之濃度。

Entegris, EX1004, p. 788

28. 如請求項25之溶液，其具有按重量計不超過約100 ppb之個別鹼金屬及鹼土金屬濃度。

29. 一種用於合成由式$RSnOOH$或$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ $(0 < x < 3)$表示之化合物的方法，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，其中用足量水進行該水解以實現該水解，其中該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。

30. 如請求項29之方法，其中用氫氧化四級銨進行該水解。

31. 如請求項29之方法，其中在有機溶劑中用足量水進行該水解以在受控反應中實現該水解。

32. 如請求項31之方法，其中將測定量之該水添加至該有機溶劑中。

33. 如請求項31之方法，其中該水自環境吸收。

Entegris, EX1004, p. 789

圖式

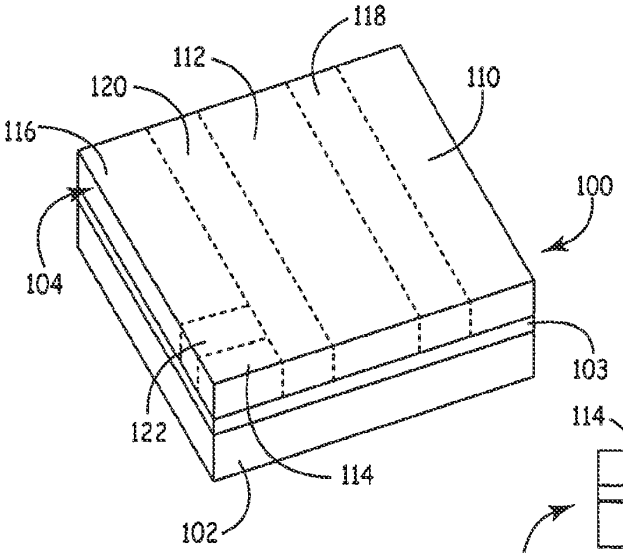


圖1

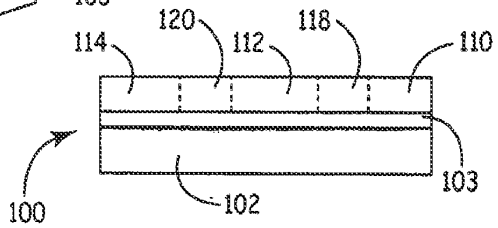


圖2

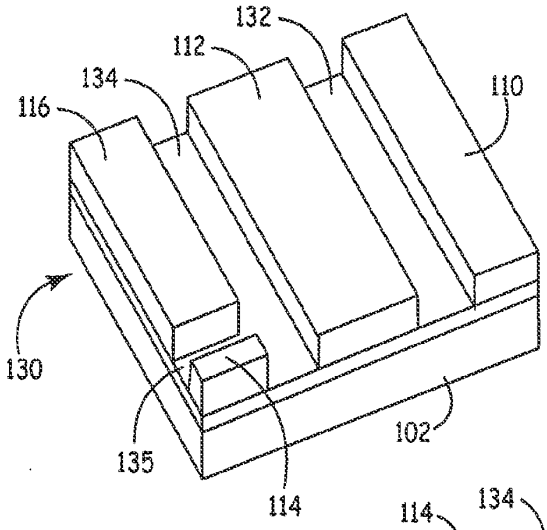


圖3

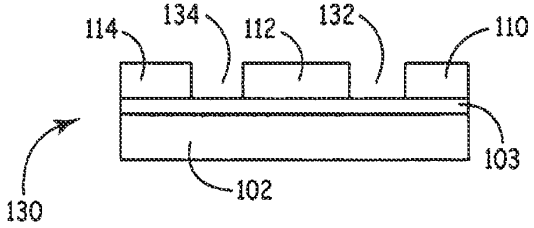


圖4

Entegris, EX1004, p. 790

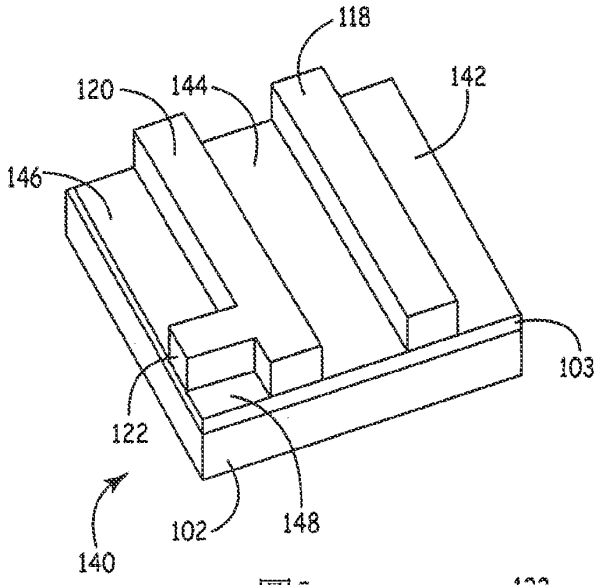

118
120
144
142
146
103
122
102
148
140

圖5

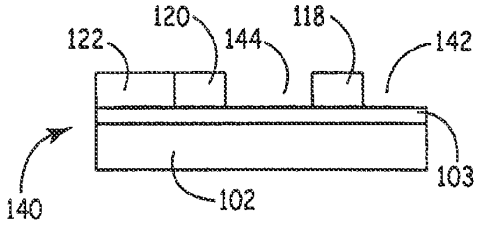

122
120
144
118
142
140
102
103

圖6

Espacenet

Bibliographic data: TW201734025 (A) — 2017-10-01

Organotin oxide hydroxide patterning compositions, precursors, and patterning

Inventor(s): MEYERS STEPHEN T [US]; ANDERSON JEREMY T [US]; CARDINEAU BRIAN J [US]; EDSON JOSEPH B [US]; JIANG KAI [CN]; KESZLER DOUGLAS A [US]; TELECKY ALAN J [US] + (MEYERS, STEPHEN T, ; ANDERSON, JEREMY T, ; CARDINEAU, BRIAN J, ; EDSON, JOSEPH B, ; JIANG, KAI, ; KESZLER, DOUGLAS A, ; TELECKY, ALAN J)

Applicant(s): INPRIA CORP [US] + (INPRIA CORPORATION)

Classification: - international: *C07F7/22; G03F1/22; G03F7/004; G03F7/16*
- cooperative: **C23C14/086 (US); C23C16/407 (US); G03F1/22 (KR); G03F7/0025 (KR); G03F7/0042 (US); G03F7/0043 (EP); 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: TW20160133028 20161013

Priority number(s): US201562240812P 20151013 ; US201662297540P 20160219

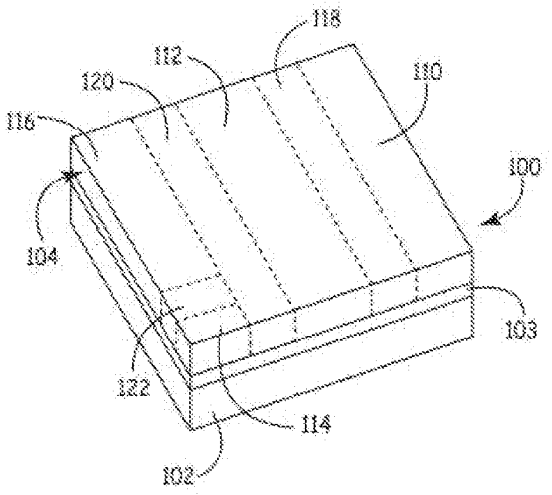
Also published as: CN108351594 (A) EP3391148 (A2) EP3391148 (A4) JP2019500490 (A) KR20180054917 (A) US10228618 (B2) US2017102612 (A1) US2019137870 (A1) WO2017066319 (A2) WO2017066319 (A3) WO2017066319 (A8) WO2017066319 (A8) less

Abstract of TW201734025 (A)

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

Entegris, EX1004, p. 808

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. 809

201734025

(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 201734025 A

(43)公開日： 中華民國 106 (2017) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：105133028 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl.： *C07F7/22 (2006.01)* *G03F7/004 (2006.01)*

G03F1/22 (2012.01) *G03F7/16 (2006.01)*

(30)優先權：2015/10/13 美國 62/240,812

2016/02/19 美國 62/297,540

(71)申請人：因普利亞公司 (美國) INPRIA CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：邁爾斯 史提芬 T MEYERS, STEPHEN T. (US)；安德森 傑瑞米 T ANDERSON, JEREMY T. (US)；卡迪妮歐 布萊恩 J CARDINEAU, BRIAN J. (US)；艾迪森 約瑟夫 B EDSON, JOSEPH B. (US)；蔣凱 JIANG, KAI (CN)；克斯爾 道格拉斯 A KESZLER, DOUGLAS A. (US)；托爾斯基 亞倫 J TELECKY, ALAN J. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：15 共 68 頁

(54)名稱

有機錫氧化物氫氧化物圖案化組合物、前驅物及圖案化

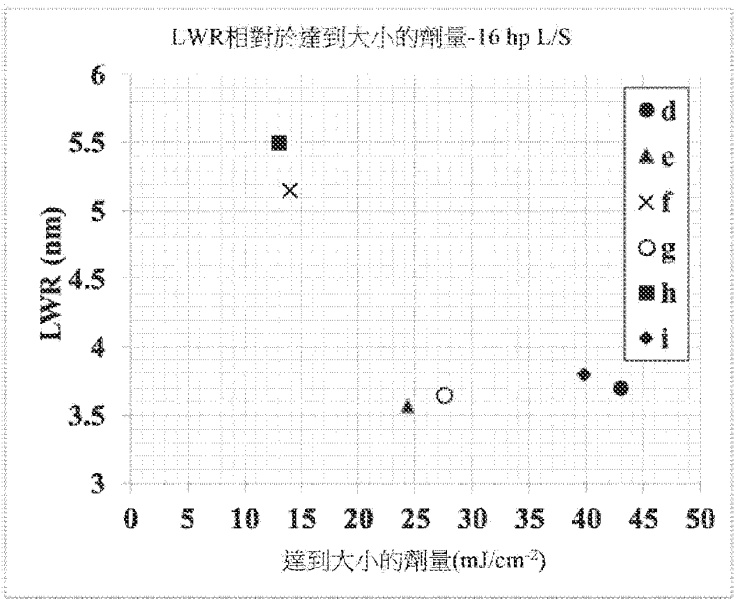
ORGANOTIN OXIDE HYDROXIDE PATTERNING COMPOSITIONS, PRECURSORS, AND PATTERNING

(57)摘要

本發明描述基於金屬氧化物氫氧化物化學形成高解析度微影圖案化塗層之有機金屬前驅物。該等前驅物組合物通常包含在適當條件下可易於由水蒸氣或其他 OH 源組合物水解之配位體。該等有機金屬前驅物通常包含針對錫的輻射敏感有機配位體，其可產生在相對較低輻射劑量下對高解析度圖案化有效，且特別適用於 EUV 圖案化之塗層。該等前驅物組合物在商業適合條件下可易於處理。利用原位水解或基於蒸氣之沈積的溶液相處理可用以形成該等塗層。

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.

指定代表圖：


LWR相對於達到大小的劑量-16 hp L/S
LWR (nm)
6
5.5
5
4.5
4
3.5
3
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
達到大小的劑量(mJ/cm-2)
d
e
f
g
h
i

【圖12】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

有機錫氧化物氫氧化物圖案化組合物、前驅物及圖案化

【英文發明名稱】

ORGANOTIN OXIDE HYDROXIDE PATTERNING COMPOSITIONS, PRECURSORS, AND PATTERNING

【技術領域】

本發明係關於可經塗佈及經原位水解以形成包含有機錫氧化物氫氧化物之塗層的前驅物組合物。本發明進一步係關於輻射敏感有機錫氧化物氫氧化物塗層，其可用UV光、EUV光或電子束輻射來有效地圖案化以形成具有低線寬粗糙度之高解析度圖案。

【先前技術】

對於基於半導體之器件以及其他電子器件或其他複雜精細結構之形成，材料通常經圖案化以整合結構。因此，通常經由依序沈積之迭代製程及蝕刻步驟(圖案化經由該等步驟由各種材料形成)來形成該等結構。以此方式，可將大量器件形成至較小區域中。本領域中之一些發展可涉及減小器件之佔據面積，其對於提高效能可為合乎需要的。

可將有機組合物用作輻射圖案化抗蝕劑以使得使用輻射圖案來更改與圖案對應的有機物組合物之化學結構。舉例而言，用於圖案化半導體晶圓之製程可需要自有機輻射敏感材料之薄膜微影轉印所需影像。抗蝕劑之圖案化通常涉及若干步驟，該等步驟包括將抗蝕劑暴露於所選能量源(諸如經由光罩)以記錄潛影，且接著顯影並移除所選抗蝕劑區域。對於正抗蝕劑，經暴露區域經轉換以使此類區域可選擇性地移除，而對於負抗蝕

Entegris, EX1004, p. 812

劑，未暴露區域可更易於移除。

一般而言，可藉由輻射、反應氣體或液體溶液來顯影圖案以移除抗蝕劑之選擇性敏感部分，而抗蝕劑之其他部分充當保護性耐蝕刻層。液體顯影劑對顯影該潛影可尤其有效。可經由保護性抗蝕劑層之其餘區域中之窗或空隙選擇性地蝕刻基板。替代性地，可經由保護性抗蝕劑層之剩餘區域中之經顯影窗口或空隙將材料沈積至底層基板之經暴露區域中。最後，移除保護性抗蝕劑層。可重複該製程以形成經圖案化材料之額外層。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該等材料。可使用額外處理步驟，諸如沈積導電材料或注入摻雜劑。在微米及奈米製造之領域中，積體電路之特徵大小已變得極小以達成高整合密度並改良電路功能。

【發明內容】

在一第一態樣中，本發明係關於一種塗層溶液，其包含有機溶劑、第一有機金屬組合物及具有可水解配位體金屬鍵之金屬化合物。在一些實施例中，第一有機金屬組合物可由下式表示：式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$，其中$0<z\leq 2$且$0<(z+x)\leq 4$；式$R_nSnX_{4-n}$，其中n=1或2，或其混合物，其中R為具有1至31個碳原子之烴基，且X為具有可水解M-X鍵之配位體。可水解金屬化合物可由式MX'_n表示，其中M為選自元素週期表之第2族至第16族之金屬，X'為具有可水解M-X'鍵之配位體或其組合，且n係藉由金屬價態及配位體電荷判定。

在另一態樣中，本發明係關於一種塗層溶液，其包含相對於第一有機金屬組合物之金屬總含量至少約10莫耳百分比，且相對於第二有機金屬組合物之金屬總含量至少10莫耳百分比之有機溶劑。在一些實施例中，第

Entegris, EX1004, p. 813

一有機金屬組合物可由下式表示：式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$，其中$0<z\leq 2$且$0<(z+x)\leq 4$；式$R_nSnX_{4-n}$，其中n=1或2，或其混合物，其中R為烴基且Sn-X為可水解化學鍵。第二有機金屬組合物可由式$R'_ySnX'_{4-y}$表示，其中y=1或2，其中R'為與R不同之烴基，且X'為與X相同或不同之具有可水解Sn-X'鍵之配位體。

在另一態樣中，本發明係關於一種用於形成可輻射圖案化塗層之方法，該方法包含將基板上之前驅物塗層暴露於水蒸氣，其中該前驅物塗層包含第一有機金屬組合物及第二可水解組合物。第一有機金屬組合物可由下式表示：式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$，其中$0<z\leq 2$且$0<(z+x)\leq 4$；或$R'_nSnX_{4-n}$，其中n=1或2且R及R'獨立地為具有1至31個碳原子之烴基。第二可水解組合物可為：由式$R''_ySnX'_{4-y}$表示之第二有機金屬組合物，其中y=1或2且R''與R'不同且X'為與X相同或不同之具有可水解Sn-X'鍵之配位體；或無機組合物ML_v，其中v為$2 \leq v \leq 6$且L為具有與X及X'相同或不同的可水解M-L鍵之配位體。在一些實施例中，暴露步驟導致前驅物塗層化合物之水解以形成塗層，該塗層包含$((R\text{或}R')_aR''_b)SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w$，其中$0<(a+b)\leq 2$且$0<(a+b+w)<4$；或包含y $((R\text{或}R')_aR''_b)SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot z\ MO_{((m/2)-l/2)}(OH)_l$，其中$0<(a+b)\leq 2$，$0<(a+b+w)<4$，$m=M^{m+}$之形式價態，$0\leq l\leq m$，y/z=(0.05至0.6)，且M=M'或Sn，其中M'為週期表之第2族至第16族之非錫金屬。

在額外態樣中，本發明係關於一種用於形成包含具有金屬陽離子之金屬側氧基-羥基網狀結構(其具有伴隨金屬碳鍵及金屬氧鍵之有機配位體)之可輻射圖案化塗層的方法，該方法包含單獨將以下各者輸入至經封閉與環境氛圍隔離之沈積腔室中：第一前驅物蒸氣，其包含化合物

Entegris, EX1004, p. 814

R_nSnX_{4-n}，其中n=1或2，其中R為具有1至31個碳原子之烴基，且X為可水解或可氧化配位體；及第二前驅物蒸氣，其包含含有能夠在沈積腔室中之條件下水解或氧化第一前驅物蒸氣的氧氣以形成經水解或經氧化組合物之化合物。一般而言，基板可經組態具有一表面以接納經水解或經氧化組合物。

在其他態樣中，本發明係關於包含具有表面及表面上之塗層之基板的經塗佈基板，該表面包含由 $y\ (R_zSnO_{(2-(z/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot z\ MO_{((m/2)-l/2)}(OH)_l$ 表示之有機金屬組合物，其中$0<z\leq 2$，$0<(z+w)\leq 4$，$m=M^{m+}$之形式價態，$0\leq l\leq m$，$y/z=(0.05至0.6)$，且M=M'或Sn，其中M'為週期表之第2族至第16族之非錫金屬，且R為具有1至31個碳原子之烴基。

另外，本發明係關於基板及輻射敏感塗層，該塗層包含具有不超過約6.125 mJ/cm^2之成膠凝劑量(dose-to-gel)(D_g)的烷基金屬氧化物氫氧化物。

此外，本發明係關於一種沿表面包含無機半導體層及輻射敏感塗層材料之基板。在一些實施例中，可用波長為13.5 nm之EUV光以32 nm間距上16 nm線之圖案來圖案化輻射塗層材料以藉由約8 mJ/cm^2至約25 mJ/cm^2之劑量達成16 nm之臨界尺寸及不超過約4 nm之線寬粗糙度。該輻射敏感塗層材料可包含諸如Sn之金屬且可包含至少5重量百分比之金屬，且在其他實施例中至少20重量百分比之金屬。

【圖式簡單說明】

圖1為具有潛影之經輻射圖案化結構的示意性透視圖。

圖2為圖1之結構的側視平面圖。

圖3為在顯影潛影以移除未經輻射塗層材料以形成經圖案化結構後之

Entegris, EX1004, p. 815

圖1之結構的示意性透視圖。

圖4為圖3之經圖案化結構的側視圖。

圖5為在顯影潛影以移除經輻射塗層材料以形成經圖案化結構後之圖1之結構的示意性透視圖。

圖6為圖5之經圖案化結構的側視圖。

圖7為形成於具有藉由56 mJ/cm^{2}之EUV劑量形成之16.7 nm之線間距之基板上的規則圖案之掃描電子(SEM)顯微圖。

圖8為暴露及顯影後之薄膜厚度隨用如本文中所描述之輻射抗蝕劑塗佈的基板以原位水解的階梯劑量暴露之直徑為500微米之50個環形墊形成的EUV劑量而變化之標繪圖。

圖9為具有比較塗層中藉由基於溶液之水解與原位水解所形成之薄膜的兩個FTIR光譜之曲線圖。

圖10為涉及用於在原位水解之前在輻射敏感塗層中藉由三個不同量的$Sn(NMe_2)_4$所形成的塗層之劑量之函數的一組EUV對比度曲線標繪圖。

圖11為藉由經指示組合物及輻射劑量形成之五個經圖案化塗層的一組SEM顯微圖。

圖12為線寬粗糙度(LWR)隨6種抗蝕劑組合物之達到大小的劑量而變化之標繪圖，該等組合物基於在波長為13.5 nm之EUV光下以32 nm間距上16 nm線之圖案化與達到大小的劑量之值以達成16 nm之臨界尺寸。

圖13為涉及藉由變化量之作為輻射敏感基團之甲基配位體所形成之5個塗層的劑量之函數的一組EUV對比度曲線標繪圖。

圖14為空間臨界尺寸隨用於具有三個不同量之甲基配位體之塗層的輻射劑量而變化之一組標繪圖。

圖15為藉由不同EUV輻射劑量所形成之圖案的三個SEM顯微圖集合。

【實施方式】

相關申請案的交叉參考

本申請案主張Meyers等人於2015年10月13日申請之標題為「Organotin Oxide Hydroxide Patterning Compositions With Precursor Vapor Deposition」之同在申請中之美國臨時專利申請案62/240,812及同在申請中之由Cardineau等人於2016年2月19日申請之標題為「Precursor Compositions for Organotin Oxide Hydroxide Photoresist Films」之美國臨時專利申請案62/297,540之優先權，上述申請案中之兩者以引用的方式併入本文中。

可使用具有所選比率之輻射敏感烷基-Sn鍵及/或不含輻射敏感配位體之所選量之錫前驅物之有機錫圖案化組合物獲得較低輻射劑量之經改良之圖案化效能，且可使用前驅物組合物之原位溶劑分解(例如，水解)來達成可輻射圖案化塗層之經改良處理。可輻射圖案化塗層通常包含$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$組合物，其中$0<z\leq 2$且$0<(z+x)<4$，且R為輻射敏感烷基配位體，在一些實施例中，當藉由所選量之SnX_4前驅物化合物形成以修改整個組合物之z值時其可展現經改良之低劑量輻射圖案化。使用原位水解允許經由基於溶液之處理有效使用前驅物組合物，其將難以或不可能經由直接溶解及沈積烷基錫側氧基-羥基組合物來達成。如本文中所描述，經由原位溶劑分解來改良處理以形成可圖案化$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$組合物。作為基於溶液之處理的替代方案，氣相沈積可適用於沈積某些前驅物塗層以形成有機錫氧化物氫氧化物前驅物。圖案化組合物特別適用於呈經減少

Entegris, EX1004, p. 817

劑量之EUV圖案化，且可獲得用於較小特徵之低線寬粗糙度。

當沈積為較薄塗層且暴露於紫外線(UV)、極遠紫外線(EUV)或電子束輻射且用合適溶劑顯影時，已發現作為圖案化材料(通常稱為光阻)之具有通式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ (其中$0<(x+z)<4$且$z>0$)之有機錫氧化物氫氧化物提供極佳效能。前述操作已展示有機錫氧化物氫氧化物可為穩定前驅物溶液之形成提供基礎，該穩定前驅物溶液可形成提供良好輻射吸收及顯影速率對比之抗蝕劑層。有效地將有機錫組合物用作負抗蝕劑或正抗蝕劑。用於EUV及電子束抗蝕劑之此等化合物之效果描述於Meyers等人之標題為「Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions」之美國專利9,310,684 B2中，該專利以引用的方式併入本文中。基於當前的合成方法，將此等化合物延伸以延伸至$(x+z)=4$之值以使得$0<(x+z)\leq 4$似乎為合適的。經發現具有烷基氧化錫氫氧化物組合物之分支鏈烷基配位體及摻合物之經改良圖案化效能描述於Meyers等人的標題為「Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions and Corresponding Methods」的經公佈美國專利申請案2016/0116839 A1 (以下稱作'839申請案)中，該申請案以引用的方式併入本文中。

前文參考文獻描述藉由塗佈前驅物溶液沈積之有機錫氧化物氫氧化物光阻膜，該前驅物溶液含有藉由預水解一或多種$R_nSnX_{(4-n)}$組合物(其中$n=1$或2)、分離及純化一或多種有機錫水解產物，且將一或多種氧化物氫氧化物溶解於適合的溶劑或其混合物中製備之$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$組合物。然而，經預水解之有機錫氧化物氫氧化物之溶解及塗佈可對藉由避免一或多種水解產物之不佳可溶性所指定之可獲取之配位體識別及化學計

Entegris, EX1004, p. 818

量，以及用於具有引入不適宜之污染物之可能性的一些實施例的複雜水解製程具有實質性限制。此外，即使可溶性抗蝕劑前驅物溶液可由有機錫氧化物氫氧化物前驅物組合物來製備，亦可需要非所需溶劑，或可使薄膜形態受損。

已發現可藉由製備由溶解於合適溶劑或溶劑之混合物中之一或多種適合的$R_nSnX_{(4-n)}$化合物組成的抗蝕劑前驅物溶液來克服此等限制中之諸多者，其中X為具有可水解Sn-X鍵之配位體。若該前驅物$R_nSnX_{(4-n)}$與水蒸氣充分反應，則其可進行原位-M-X水解且在水存在下縮合以產生如以下通用反應中所說明之相應的氧化物氫氧化物：

$$R_nSnX_x + x\ H_2O \rightarrow R_nSn(OH)_x + x\ HX$$

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

其中$(0<(x+z)\leq 4)$。因此，藉由使用包含$R_nSnX_{(4-n)}$化合物之塗層溶液，可以切實可行的步驟將較大範圍之$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$組合物形成為光阻塗層。在此等方法中，R-Sn部分經由水解及縮合製程至少部分得以保留，且所得薄膜具有M-C及M-O鍵。

在原位水解製程之一個實施例中，將前驅物$R_nSnX_{(4-n)}$溶解於溶劑中，視情況在水蒸氣(諸如潮濕空氣)存在下直接塗佈於基板上以產生塗層，且接著在水蒸氣存在下另外地或替代地進一步烘烤以形成有機錫氧化物氫氧化物塗層。因此，在塗層沈積期間及/或在預圖案化烘烤步驟期間可存在用於水解之水蒸氣以進行原位水解。另外，藉由將多種$R_nSnX_{(4-n)}$化合物(其中n=0、1或2) (諸如SnX_4、$RSnX'_3$、$R'SnX''_3$及R''_2SnX_2，其中R、R'及R''相同或不同且X、X'及X''相同或不同)摻合於適合的溶劑中，所選化學計量範圍在$0<z\leq 2$且$0<(x+z)\leq 4$中之一或多種$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}$

Entegris, EX1004, p. 819

$(OH)_x$薄膜可易於沈積。類似地，可藉由此方法以類似方式製備包含具有一或多種不同有機錫氧化物$R'_bSnO_{(2-(b/2)-(a/2))}(OH)_a$（其中$0<(a+b)<4$且$b>0$）之有機錫氧化物氫氧化物$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$（其中$0<(x+z)<4$且$z>0$）且其中$R'\neq R$之混合物之混合配位體水解產物。可將可水解$R_nSnX_{(4-n)}$及$R'_bSnX_{(4-b)}$化合物溶解於常用溶劑或溶劑之混合物中且旋塗於用於原位水解之基板上。在兩種情況下，適合分子有機錫前驅物化合物之高可溶性及快速水解有利地避讓目標有機錫氧化物氫氧化物水解產物之可能的可溶性限制且消除對複雜及敏感合成步驟之需求以異地分離經水解且部分經縮合之抗蝕劑前驅物。以此方式，可顯著地簡化抗蝕劑前驅物製備且允用具有改良之效能之所需組合物。

在另一實施例中，許多分子$R_nSnX_{(4-n)}$化合物之相對較高之蒸氣壓及反應性使得能夠使用用於沈積有機錫氧化物氫氧化物薄膜光阻之氣相沈積法。可能的沈積法包括(例如)物理氣相沈積(PVD)、化學氣相沈積(CVD)、原子層沈積(ALD)或其變體。舉例而言，可將一或多種氣態$R_nSnX_{(4-n)}$化合物引入至反應腔室並使其在氣相中或在基板表面上與諸如H_2O之共前驅物或其相關之分解產物反應，由此產生輻射敏感有機錫氧化物氫氧化物塗層。若藉由後續水解反應將該可水解化合物沈積於表面上，則可將此製程視為具有原位水解之PVD沈積，但若該水解發生在持續沈積製程期間，則可將其視為CVD製程。同樣，若在基板表面上依序吸附、化學吸附或分解該可水解前驅物，且殘餘薄膜經由多個沈積/反應循環與第二反應性前驅物反應以沈積相應有機錫氧化物氫氧化物，則其可視為ALD製程。氣相沈積法之優點可包括經減小之抗蝕劑膜缺陷密度、經改良之厚度及組合均勻度以及基板表面構形之保形及側壁塗層。

Entegris, EX1004, p. 820

已發現包括(例如)成影劑量、最終解析度及線寬粗糙度(LWR)之有機錫氧化物氫氧化物光阻效能將取決於光阻塗層之組合物。對於具有組合物$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ (其中$0<(x+z)\leq 4$且$z>0$)之此等光阻薄膜而言，輻射敏感配位體R之標識以及由z表示之R:Sn化學計量均為顯著變量。一般而言，光阻薄膜可包含足量輻射敏感配位體R，以使得該薄膜具有約0.1至約2之輻射敏感配位體與金屬陽離子(z)的莫耳濃度比。具有在此範圍中之配位體比率的有機錫氧化物氫氧化物抗蝕劑薄膜可藉由以合適化學計量預水解多種$R_nSnX_{(4-n)}$前驅物(其中z=1或2)，並將所得水解產物溶解於經受可溶性及穩定性限制之塗層溶劑中來製備。某些化學計量，尤其$0.1<z<1$之彼等，已發現光阻組合物展現有利光阻特性。然而，對於$z<1$之光阻組合物而言，前述處理限制可為繁瑣的，此係因為無機$SnO_{(2-(x/2))}(OH)_x$水解產物(z=0)之可溶性在有機溶劑中通常極低，超出有助於共同水解並集群縮合特異性有機錫$RSnX_3$或R_2SnX_2部分之極其受限之條件的範圍。此外，即使當已識別此類條件且將水解產物分離並溶解時，相對於用於如EUV光阻之操作之所需數值，前驅物溶液穩定性、化學計量、配位體標識及溶劑可不利地受限。

可藉由迅速地將可水解SnX_4化合物直接添加至前驅物塗層溶液(其含有一或多種經預水解之有機錫氧化物氫氧化物，或經選擇以進行實質上完全水解且隨後縮合以及塗層上之HX副產物揮發之一或多種$RSnX_3$及/或R_2SnX_2化合物)，且在水或氧及氫之另一適合來源存在下焙烤來克服此等處理及組合限制。以此方式，前驅物塗層溶液及光阻膜中之多個輻射敏感配位體之標識及相對化學計量均可跨越廣泛範圍的配體與金屬陽離子之總比率獨立地受放寬的溶液穩定性及可溶性限制以及經簡化之前驅物合成的

Entegris, EX1004, p. 821

控制。因此，可將適當選擇之SnX_4組合物併入至前驅物混合物或製程中以使得有機錫氧化物氫氧化物能夠與相當的組合物進行氣相沈積。

藉由放寬具有M-C及M-O鍵之有機金屬化合物的固有穩定性及可溶性限制，亦可將替代金屬物質添加至呈MX'_n形式之前驅物塗層溶液或反應氣體混合物中，其中M為選自第2族至第16族金屬之金屬陽離子，且n藉由金屬陽離子之價數及配位體電荷來確定，但通常為3至6。當M≠Sn時，X'配位體可與用於相同調配物中之$R_nSnX_{(4-n)}$化合物中之X相同或不同。在兩種情況下，此等配位體及MX'_n取決於相似條件；在H_2O及來自氧化物氫氧化物薄膜之X (X')配位體水解產物之擴散及揮發存在下快速且基本上完全水解。以此方式併入至有機錫氧化物氫氧化物塗層中之替代金屬陽離子可有利於調諧輻射吸收、薄膜密度、金屬配位體熱分解、較佳顯影劑之顯影速率或其他所需光阻特性。

此前已發現存在於有機錫氧化物氫氧化物抗蝕劑膜中之多個R-Sn部分之標識及相對化學計量以提供如'839申請案中所描述之經改良圖案化效能。儘管至少部分使用溶解於溶劑中之經預水解之有機錫氧化物氫氧化物化合物可獲得本文中所描述之分支鏈烷基配位體及相關摻合組合物，但已在適合於商業用途之切實可行處理之情形下發現關於配位體標識及化學計量之明顯的限制。許多此等限制與水解產物可溶性相關聯。儘管諸如正丁基錫氧化物氫氧化物之一些單有機錫水解產物在大範圍的有機溶劑中具有極佳可溶性，但難以再生及/或控制通常不能充分溶於有用之溶劑及/或所需溶液濃度的單第三丁基錫部分之水解產物(例如，$^tBuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$，其中$(0<x<3)$)。如'839申請案中所展現，儘管有可能用甲醇及自其衍生之溶劑摻合物來製備$^tBuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$之溶液，但甲醇之揮

Entegris, EX1004, p. 822

發性、閃燃點及毒性使其無法成為供半導體製造使用之所需溶劑。此外，較低最大濃度限制可獲得之薄膜厚度範圍及可能的摻合前驅物調配物及塗層之組合物。在下文之實例中避免此等限制，其中在水蒸氣存在下經由旋塗$^{t}BuSn(NEt_2)_3$於4-甲基-2-戊醇中之溶液來展現高效能之$^{t}BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$光阻薄膜。

類似地，單甲基錫部分之水解產物(例如，$MeSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$)之較低可溶性限制調配物及塗層之薄膜厚度及組合物範圍。然而，藉由製備包含可易於水解且高度可溶之$MeSnX_3$化合物之抗蝕劑前驅物溶液，已沈積包含具有$^{t}BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$之摻合調配物中之所得甲基-錫氧化物氫氧化物之抗蝕劑薄膜並發現其提供優越的微影效能。顯著地，使用本文中所揭示之方法及前驅物溶液，抗蝕劑前驅物溶液溶劑限制實質上得以放寬，且可更加容易地調整抗蝕劑膜化學計量以達成適用之微影特性。因此可藉由混合多種可水解有機錫化合物$R_nSnX_{(4-n)}$ + $R'_zSnX'_{(4-z)}$ + $R''_aSnX''_{(4-a)}$ + ... (其中0≤(n、z、a)≤2且n、z、a等中之至少一者>0)來獲取所需光阻前驅物溶液及包含有機錫部分(其具有呈關於彼此之大範圍莫耳比之有機配位體(R、R'、R''等))及金屬陽離子之混合物之後續薄膜組合物。

替代地，可將所選$R_nSnX_{(4-n)}$化合物(其中n=0、1或2)添加至前驅物塗層溶液，該溶液含有溶解於合適溶劑中之一或多種獨立地經合成之有機錫氧化物氫氧化物水解產物。因此，所添加之$R_nSnX_{(4-n)}$化合物可在暴露於水蒸氣或氫氧化物部分時水解，從而在塗佈及烘烤步驟期間與起始有機錫氧化物氫氧化物縮合以形成具有烷基配位體與金屬比率的塗層，該比率最初藉由前驅物塗層溶液中之前驅物化合物的化學計量來判定。

Entegris, EX1004, p. 823

前述化合物中具有可水解Sn-X鍵之配位體(X)之選擇對於溶合、塗佈及成功的原位水解之效果而言係重要的。合適之配位體應在無路易士(Lewis)酸存在下與Sn形成穩定的鍵且通常為快速與酸性質子反應以產生易於自縮合氧化物氫氧化物薄膜解吸附或揮發之物質的堅固親核體，由此減少空隙、區域分隔或其他不均勻性。對於$R_nSnX_{(4-n)}$化合物而言，X可為單個獨特的配位體，然而在某些實施例中，其可係指多種不同配位體之組合，例如$R_nSnX^1_aX^2_bX^3_cX^4_d$，其中a+b+c+d-n=4，且0≤n≤2。此類型之化合物之實例為：$^tBuSn(NEt_2)_2(O^tBu)$ $^tBuSn(NEt_2)(NH_2)(O^tBu)$、$^tBuSn(NEt_2)(O^tBu)_2$、$MeSn(NEt_2)(O^tBu)_2$、$MeSn(NEt_2)_2(O^tBu)$、$(^tBu)_2Sn(NEt_2)(O^tBu)$、$Me_2Sn(NEt_2)(O^tBu)$、$(Me)(^tBu)Sn(NEt_2)_2$、$(Me)(^tBu)Sn(NEt_2)(O^tBu)$、$(^iPr)(^tBu)Sn(NMe_2)(O^tBu)$及其混合物。

可部分藉由烴基配位體R之標識、其他可水解配位體及化學計量比率(R:Sn)來判定一或多個-X配位體之選擇，此係因為就空間(動力學)及靜電(熱力學)效果二者而言，關於水解或溶劑分解之給定Sn-X部分之反應性將藉由金屬周圍之總配位體環境來修改。

已發現包含一或多種$R_nSnX_{(4-n)}$化合物(其中-X為短鏈脂族二烷基醯胺$-NR'_2$或烷氧化物-OR'配位體且其中R'含有<10個碳原子)之調配物尤其適用於此等應用。當在塗佈及烘烤製程期間暴露於大氣濕度時，此等材料快速水解並與如上文所描述之其他有機錫前驅物組分縮合，從而釋放揮發性二烷基胺及醇類並形成具有極佳光阻效能之有機錫氧化物氫氧化物。此類型之其他適用配位體包括：醯胺基、烷基醯胺基、二烷基醯胺基、烷基側氧基、芳基側氧基、疊氮基、醯亞胺基及熟習此項技術者已知之其他配位體。

Entegris, EX1004, p. 824

在一些實施例中，諸如將有機錫二烷基醯胺溶解於諸如醇類之質子溶劑中，錫前驅物化合物可與溶劑反應。當溶劑為醇類或類似反應物時，經由諸如醇解之溶劑分解可出現如下反應中所說明之完全或部分配位體複分解。

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

假如產物錫物質(諸如錫(IV)烷氧化物、$R_nSn(OR'')_{(4-n)}$)具有關於水反應性、水解副產物揮發性、擴散性及本文中所論述之其他特質的必需特質以在適當潮濕之環境中塗佈及烘烤後產生合適的氧化物氫氧化物薄膜，則反應式2中之此類溶劑分解及複分解反應為預期及可接受的以及潛在地甚至有益的。

本文中所描述之經改良前驅物為基於合理的塗層溶液及原位水解之可圖案化塗層之組合物開啟更多的可能性。原位水解提供作為基於處理之溶液之合適替代物的一系列氣相沈積方法的能力。經由該能力調整具有輻射敏感配位體之可圖案化塗層之組合物，已達成具有更低輻射劑量及良好圖案品質之經改良圖案化。

前驅物組合物

用於形成抗蝕劑塗層之前驅物組合物通常包含具有合適輻射敏感烴基穩定配位體及具有經選擇用於處理之可水解Sn鍵的額外配位體之錫陽離子。為處理成可圖案化塗層，通常將前驅物組合物形成為具有溶劑之溶液，通常可經由溶液塗佈或基於蒸氣之沈積製程將有機溶劑形成為塗層。最終抗蝕劑塗層係基於金屬氧化物化學反應，且具有烷基配位體之錫陽離子之前驅物溶液提供具有良好抗蝕劑特性之穩定溶液。通常選擇前驅物溶液之配位體以促進溶液形成及相關處理功能。如上文所提及，可將具有具

Entegris, EX1004, p. 825

可水解Sn鍵之配位體的前驅物組合物引入至前驅物溶液中以改良可形成為穩定溶液之組合物的範圍，該等穩定溶液預期後續水解可為可圖案化塗層提供有機錫氧化物氫氧化物材料。已發現具有烷基配位體之摻合物(通常具有至少一個分支鏈烷基配位體)的組合物以提供所需圖案化特性。

烷基配位體提供輻射敏感性，且相對於金屬之配位體及化學計量的特定選擇可影響輻射敏感性。又，前驅物溶液可經設計以基於金屬陽離子以及相關聯配位體之選擇針對所選輻射能量達成所需輻射吸收位準。儘管以上論述概述適合於本文中所描述之經改良處理之前驅物組合物範圍的重要細節，但更多細節呈現於用於原位水解之烷錫醯胺基/烷氧基前驅物組合物之用途上。如上文所提及，描述可在所需溶劑中提供經改良可溶性及對輻射敏感塗層具有良好的可處理性的各種化合物。經由涉及具有一些蒸氣水解/氧化反應物之至少一些原位水解的新類別之前驅物可能製造大範圍的前驅物改造，以形成可輻射圖案化塗層。

一般而言，前驅物溶液可包含：

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

其中a1+a2+ … +b1+b2+ … +c1+c2+ … +d1+d2+ … = 1，亦即，此等參數對應於溶液中之前驅物組合物中之金屬的莫耳分數，(0 ≤ (a1、a2、…) ≤ 0.99)、(0 ≤ (b1、b2、…) ≤ 1)、(0 ≤ (c1、c2、…) ≤ 0.6)、(0 ≤ (d1、d2、…) ≤ 0.5)，其中0.01 < (b1+b2+…+c1+c2+…)，R (R^{1}、R^{2}、…)及R' ($R^{1'}$、$R^{2'}$、…)獨立地為烴基或其組合，X (X^{1}、X^{2}、…)、X' ($X^{1'}$、$X^{2'}$、…)及X'' ($X^{1''}$、$X^{2''}$、…)獨立地為具有相關金屬的可水解鍵的

Entegris, EX1004, p. 826

配位體或其組合，M^1、M^2、...為非錫金屬離子，$(0 < (x1、x2、...) < 3)$、$(0 < (z1、z2、...) \leq 2)$、$(1 < (y1、y2、...) \leq 3)$，且n1、n2、...係藉由M^1、M^2、...離子之價數及$X^{1''}$、$X^{2''}$…上之電荷來判定。一般而言，M為第2族至第16族金屬，且對於諸多金屬而言，n之範圍介於2至6。M之所需金屬可包括Hf、Zr、W、Ta、Co、Ni、In、Sb、Bi、Te或其他。代表性的適合ML''_n化合物包括(例如)$Zr(OtBu)_4$、$Hf(NMe)_4$、$In(O^iPr)_3$及$Sb(OEt)_3$，該等化合物可購自Sigma-Aldrich、Alfa Aesar、Gelest、Strem Chemical及其他供應商。在一些實施例中，全部「a」參數值為零，以使得全部配位體係經原位水解。在另外的實施例中，$0.1 \leq (a1、a2、...) \leq 0.90$，或$0.2 \leq (a1、a2、...) \leq 0.85$或$0.25 \leq (a1、a2、...) \leq 0.75$。在一些實施例中，$0.25 \leq (b1、b2、...) \leq 1$或$0.3 \leq (b1、b2、...) \leq 0.95$或$0.35 \leq (b1、b2、...) \leq 0.9$。在額外實施例中，$0 \leq (c1、c2、...) \leq 0.4$或$0.025 \leq (c1、c2、...) \leq 0.4$或$0.05 \leq (c1、c2、...) \leq 0.35$或$0.1 \leq (c1、c2、...) \leq 0.3$，且$0 \leq (d1、d2、...) \leq 0.5$或$0.025 \leq (d1、d2、...) \leq 0.4$或$0.05 \leq (d1、d2、...) \leq 0.3$。一般熟習此項技術者將認識到，本發明上述明確範圍內之「a」、「b」、「c」及「d」參數之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。如本文所使用，符號「<」及「≤」隱含地攜帶相應範圍限制之概念為「約」的在實驗誤差內之指定值。

概言之，前驅物組合物可包含一或多種化合物，該等化合物中至少一者具有伴隨可水解金屬鍵之配位體且一或多種具有烴基配位體以提供輻射敏感性。通常將組合物改造為可使用適合有機溶劑處理以形成如以下部分中所描述之前驅物溶液。前驅物通常經改造以提供所需圖案化特性以及良好可處理性。

Entegris, EX1004, p. 827

在一些實施例中，前驅物組合物可包含具有不同烴基配位體之兩種有機錫化合物、具有不同烴基配位體之三種有機錫化合物或具有不同烴基配位體之多於三種有機錫化合物的混合物。此外，前驅物組合物可包含無金屬碳鍵之化合物及有具有金屬碳鍵之輻射敏感烷基配位體之一或多種化合物的混合物。通常，對於第二或第三混合物而言，該混合物包含至少約5莫耳百分比之具有不同烴基配位體之各組分、在一些實施例中至少約10莫耳百分比且在另外的實施例中至少約20莫耳百分比之具有不同烴基配位體之各組分。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之組分之莫耳百分比之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

在一些實施例中，前驅物組合物包含具有烴基配位體之R-Sn部分及無直接連接至金屬之烷基配位體之無機金屬SnX_4或MX_n化合物的混合物。通常，此等混合物包含至少約0.5莫耳百分比之各金屬組分，在一些實施例中至少約5莫耳百分比且在另外的實施例中至少約10莫耳百分比之各組分。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之混合物組分之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。前驅物組合物之組分可併入溶液中且在(例如)形成塗層之前不分別形成為固體摻合物。

無論一種或多種不同烴基配位體存在與否，R基團可為直鏈、分支鏈(亦即，金屬連結之第二或第三碳原子)或環狀烴基。各R基團通常獨立地具有1至31個碳原子，其中對於經第二鍵結之碳原子為3至31個碳原子且對於經第三鍵結之碳原子實施例為4至31個碳原子，例如，甲基、乙基、丙基、丁基及分支鏈烷基。特定言之，當化合物在另一表述中可由$R^1R^2R^3CSnX_3$表示時，分支鏈烷基配位體為所需的，其中R^1及R^2獨立地為具有1至10個碳原子之烷基，且R^3為氫或具有1至10個碳原子之烷基。

Entegris, EX1004, p. 828

在一些實施例中，R^1及R^2可形成環烷基部分，且R_3亦可接合環狀部分中之其他基團。適合的分支鏈烷基配位體可為(例如)異丙基(R^1及R^2為甲基且R^3為氫)、第三丁基(R^1、R^2及R^3為甲基)、第三戊基(R^1及R^2為甲基且R^3為-$CHCH_3$)、第二丁基(R^1為甲基、R^2為-$CHCH_3$且R^3為氫)、環己基、環戊基、環丁基及環丙基。適合的環狀基團之實例包括(例如) 1-金剛烷基(-$C(CH_2)_3(CH)_3(CH_2)_3$或在第三碳處鍵結至金屬之三環(3.3.1.13,7)癸烷)及2-金剛烷基(-$CH(CH)_2(CH_2)_4(CH)_2(CH_2)$或在第二碳處鍵結至金屬之三環(3.3.1.13,7)癸烷。在其他實施例中，烴基可包括芳基或烯基(例如，苯甲基、烯丙基)或炔基。在其他實施例中，烴基配位體R可包括單獨由C及H組成且含有1至31個碳原子之任何基團。舉例而言：直鏈或分支鏈烷基(^{i}Pr、^{t}Bu、Me、^{n}Bu)、環烷基(環丙基、環丁基、環戊基)、烯烴(烯基、芳基、烯丙基)或炔基或其組合。在另外的實施例中，適合的R-基團可包括經雜原子官能基(包括氰基、硫基、矽烷基、醚、酮、酯或鹵化基團或其組合)取代之烴基團。

具有所需配位體結構之一些適合的金屬組合物可購自商業來源，諸如Alfa Aesar (MA, USA)及TCI America (OR, USA)，且可如下所描述合成其他金屬配位體組合物。可基於使用適當地受污染較低之起始材料及合適的純化，使用本文中所描述之方法來合成低金屬污染物前驅物組合物。

使用具有分支鏈烷基配位體之前驅物化合物獲得所需圖案化結果。但配位體選擇之更全面優勢已經由使用經混合之烷基配位體達成，此係因為可經由本文中之教示經由摻合如所提供之實例中所說明之多種烷基配位體來獲得由不同配位體賦予之個別有利圖案化特性(諸如劑量及線寬粗糙度)。用經原位水解之前驅物的處理為有效使用錫化合物提供基於所要溶

Entegris, EX1004, p. 829

劑之前驅物溶液中之甲基配位體。具有第三丁基配位體及甲基配位體之混合物的有效圖案化以及包含具有第三丁基配位體之可水解化合物及可水解SnX_4化合物(X=NMe_2或X=O^tBu)之混合物的前驅物描述於以下實例中。

已發現對於基於對應個別前驅物化合物之輻射劑量之具有不同烷基配位體之前驅體化合物的混合物而言，輻射固化量可大致成直線地縮放。歸因於可與分支鏈烷基配位體一起使用之較低輻射劑量，其對於混合物而言通常為所需的，以包含至少一種分支鏈有機配位體。但相應地，已發現可用具有不同有機配位體之前驅體化合物之混合物來改良線寬粗糙度。儘管不希望受理論限制，針對混合物組合物所觀測到之經改良線寬粗糙度數值有可能可歸因於用於混合物組合物之經促進蝕刻而圖案中之對比度無明顯減少。在此情形下，觀測可延伸至含有攜有分支鏈或非分支鏈烷基之有機錫化合物之組合的混合物組合物。

X、X'及X'' 配位體通常為可經由M-X、M-X'及M-X''鍵之水解或溶劑分解適當地與水或其他路易士酸之酸性質子反應以形成易揮發產物之路易士鹼。替代地，此等配位體可經由氧化或還原反應與合適反應劑反應以形成易揮發產物。配位體通常可藉由其共軛酸之酸解離常數(pK_a)來分類，其中一些實施例之所需配位體具有大於約4之共軛酸pK_a。因此，X、X'及X''通常包含結合至可進行涉及H_2O及-OH之親核取代的金屬(例如，錫)之原子。所得M-OH或M-OH_2配位體可接著經由後續縮合或脫水步驟反應以形成氧化物氫氧化物網狀結構。

適合的配位體包含：烷基醯胺基或二烷基醯胺基(-NR^1R^2，其中R^1及R^2獨立地為具有1至10個碳原子之烴基或氫)；矽側氧基(-$OSiR^1R^2$ R^3，其中R^1、R^2獨立地為具有1至10個碳原子之烴基)；矽烷基醯胺基(-

Entegris, EX1004, p. 830

$N(SiR^1_3)(R^2)$，其中R^1及R^2獨立地為具有1至10個碳原子之烴基)；二矽烷基醯胺基(-$N(SiR^1_3)(SiR^2_3)$，其中R^1及R^2獨立地為具有1至10個碳原子之烴基)；烷基側氧基及芳基側氧基(-OR，其中R為具有1至10個碳原子之烷基或芳基)；疊氮基(-N_3)；炔基(-C≡CR，其中R為具有1至9個碳原子之烴基)；醯胺基(-$NR^1(COR^2)$，其中R^1及R^2獨立地為具有1至7個碳原子之烴基或氫)；脒基(-$NR^1C(NR^2)R^3$)，其中R^1及R^2獨立地為具有1至8個碳原子之烴基或氫)；亞胺基(-$N(COR^1)(COR^2)$，其中R^1及R^2獨立地為具有1至8個碳原子之烴基或氫)或其經氟化類似物。

無機或有機金屬材料中之金屬可明顯地影響輻射吸收。錫提供13.5 nm之極遠紫外光之強吸收。與烷基配位體組合，金屬亦提供193 nm波長之紫外光之強吸收。錫亦提供電子束輻射之良好吸收。所吸收之能量藉由金屬有機物相互作用來調節，該等相互作用可導致切斷金屬配位體鍵及對材料特性之所需控制。儘管如此，可引入其他金屬組合物以進一步影響吸收特性及整體抗蝕劑效能。如上文所提及，通常引入如MX_n之其他非錫金屬，其中X為具有可水解金屬鍵之配位體。

使用具有伴隨可水解金屬鍵之配位體之前驅體化合物可簡化前驅物溶液之製備，此係由於原位水解避免產生已定義之水解產物所需之諸多合成及分離步驟。特定言之，有機錫氧化物氫氧化物水解產物之溶液相水解及後續縮合及分離可涉及在反應期間之顯著的可溶性變化，以使得避免基於此溶液之步驟避開潛在地困難製程步驟。在前驅物組合物之成分包含分別經水解之組分的某種程度上，此特定組分可使用基於溶液之水解獲得，諸如使用鹼催化水性溶液，如'839申請案中所描述。通常可購買或自合適的起始材料合成具有具可水解金屬鍵之配位體的組分(例如，自鹵化錫組

Entegris, EX1004, p. 831

合物或四(二烷基醯胺基)錫組合物)，如實例中所描述。

前驅物溶液形成及塗層特性

可基於前述部分中所描述之組合物來調配一系列前驅物溶液。前驅物組合物通常具有涉及一定程度之水解敏感金屬配位體鍵之通用性。對於具有充足蒸氣壓之前驅體化合物而言，可替代性地在塗層中進行原位水解或作為氣相沈積製程之部分。用於溶液沈積之前驅物溶液通常包含錫陽離子及視情況選用之有機溶劑中之一或多種非錫金屬陽離子。

可選擇溶液中之配位體穩定之金屬陽離子之濃度以提供用於特定溶液沈積方法之適合溶液特性，該等方法諸如旋塗、狹縫塗佈、浸塗、噴塗或噴霧塗佈或列印，且經設計以在移除至少部分溶劑後形成塗層組合物且在輻射及/或熱處理、暴露於電漿或類似製程後形成由錫氧化物主導之最終無機固體。

藉由基於烷基穩定化配位體及有機溶劑之前驅物溶液，可將氧化之進展控制為用於首先將溶液處理成塗層材料且接著經由在塗佈期間用環境水蒸氣水解及縮合反應物及/或在塗佈之後水解及縮合來處理成具有有機配位體之最終金屬氧化物組合物之程序的部分。如本文所描述，烷基配位體，尤其分支鏈烷基配位體及/或呈相對於金屬之特定化學劑量之烷基配位體之組合可用以提供顯著控制以將溶液處理成有效輻射抗蝕劑組合物。基於醇類之溶劑之處理可涉及自具有可水解金屬鍵之起始配位體之醇部分的或完全的取代烷氧基配位體，但此取代可不以任何明顯的方式更改後續處理。

可基於錫離子莫耳濃度且可經由相對於錫之金屬之莫耳分數值相應地所指定之任何其他金屬之濃度來適宜地指定前驅物溶液濃度。一般而

言，前驅物溶液包含約0.005 M至約1.4 M之錫陽離子，在另外的實施例中約0.02 M至約1.2 M且在額外實施例中約0.1 M至約1.0 M之錫陽離子。前驅物溶液中之總的非錫金屬通常可在總金屬離子之約0.025莫耳%至約10莫耳%、且在另外的實施例中在總金屬離子之約10莫耳%至約50莫耳%之範圍內。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之錫陽離子之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

一般而言，可將所需水解產物化合物溶解於有機溶劑中，例如，醇類、芳族及脂族烴、酯類或其組合。特定言之，適合的溶劑包括(例如)：芳族化合物(例如，二甲苯、甲苯)、醚類(苯甲醚、四氫呋喃)、酯類(丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯)、醇類(例如，4-甲基-2-丙醇、1-丁醇、甲醇、異丙醇、1-丙醇)、酮類(例如，甲基乙基酮)、其混合物及其類似物。一般而言，有機溶劑之選擇可受其他處理材料之可溶性參數、揮發性、可燃性、毒性、黏度及可能的化學相互作用影響。在溶解且合併溶液之組分之後，由於部分的原位水解、水合作用及/或縮合，物質之特徵可變化。當在本文中提及溶液之組合物時，參考係指添加至溶液之組分，此係由於複雜調配物可進行溶劑分解及配位體複分解，或在溶液中產生可能未經良好表徵之金屬多核物質。對於某些應用而言，需要有機溶劑具有不低於約10℃、在另外的實施例中不低於約20℃且在另外的實施例中不低於約25℃之閃燃點，及在20℃下不超過約10 kPa、在一些實施例中不超過約8 kPa且在另外的實施例中不超過約6 kPa之蒸氣壓。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之閃燃點及蒸氣壓之額外範圍經涵蓋且其在發明內。

可選擇前驅物溶液中之物質之濃度以達成溶液之所需物理特性。特

Entegris, EX1004, p. 833

定言之，更低的濃度總體而言可導致用於諸如旋塗之某些塗佈方法的溶液之所需特性，該等方法可使用合理的塗佈參數達成更薄的塗層。使用更薄的塗層以達成超精細圖案化以及以減少材料成本可為所需的。一般而言，濃度可經選擇以適用於所選塗佈方法。在下文中進一步描述塗層特性。

一般而言，可使用適合於正經形成的材料之體積之合適混合裝置來較佳地混合前驅物溶液。適合的過濾可用於移除任何污染物或不適當溶解之其他組分。在一些實施例中，形成可經合併以自組合形成前驅物溶液之單獨溶液可為所需的。具體而言，可形成包含上文式(1)中所指示之化合物中之一或多者的單獨溶液。一般而言，可很好地混合單獨溶液或經合併溶液。可將所得溶液稱作穩定金屬陽離子溶液。

可相對於與起始溶液相關之變化來評估前驅物溶液之穩定性。具體而言，若相分離伴隨較大溶劑顆粒之產生而出現或若溶液失去其進行形成所需圖案之能力，則溶液已失去穩定性。基於本文中所描述之經改良穩定方法，可在不進行額外混合的情況下穩定溶液至少約一週、在另外的實施例中至少約2週、在其他實施例中至少約4週。一般熟習此項技術者將認識到，穩定時間之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。通常可調配具有足夠的穩定時間之適合溶液以使該溶液可在商業上經發佈為具有合適的保存期。

如本文所描述，已研發供用於減少金屬污染之處理方法。因此，可調配具有極低含量之非錫金屬之前驅物溶液。一般而言，可將全部非故意之金屬濃度分別減少至按重量計不超過約百萬分之1 (ppm)、在另外的實施例中按重量計不超過約十億分之200 (ppb)、在額外實施例中不超過約50 ppb且在其他實施例中不超過約10 ppb之值。在一些實施例中，可能需要添加其他金屬元素以影響處理，且一般可藉由至少約1重量百分比且在

Entegris, EX1004, p. 834

一些實施例中至少約2重量百分比之含量來判定此等元素，且因此可區別於污染物金屬(若適宜)。待減少之金屬污染物特定而言包括鹼金屬及鹼土金屬、Au、Ag、Cu、Fe、Pd、Pt、Co、Mn及Ni。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確含量內之金屬含量之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

產生前驅物溶液及具有低含量金屬污染物之塗層的前述成果描述於'839申請案中。使用用於水解之水蒸氣提供大體上不含金屬污染物之水解反應物，其可進一步有效地形成基於低含量污染物錫組合物之低含量污染物可圖案化塗層。可商業地或經由純化來獲得具有低含量金屬污染物之適合起始材料。

塗層處理及原位水解

可經由沈積並隨後將前驅物溶液處理至所選基板上來形成塗層材料。使用本文中所描述之前驅物溶液，通常在塗佈期間進行一些水解及縮合，且可經由諸如在空氣中加熱之後續處理步驟來完成或進一步後塗佈。基板通常存在塗層材料可沈積於其上之表面，且該基板可包含複數個層，其中該表面與最上層有關。在一些實施例中，可處理該基板表面以製備用於黏附塗層材料之表面。又，可在適當時清潔及/或平整該表面。適合的基板表面可包含任何合理的材料。一些備受關注之基板包括(例如)：矽晶圓、二氧化矽基板、其他無機材料(諸如陶瓷材料)、聚合物基板(諸如有機聚合物)、其複合物及跨越表面及/或在基板之層中的其組合。儘管可使用任何合理的成形結構，但諸如相對較薄之圓柱體結構之晶圓可為適宜的。對於基於其低成本及靈活性之某些應用而言，非聚合物結構上之聚合物基板或具有聚合物層之基板會是所需的，且可基於可用於處理本文中所

Entegris, EX1004, p. 835

描述之可圖案化材料之相對較低處理溫度來選擇適合的聚合物。適合的聚合物可包括(例如)：聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚酯、聚烯烴、其共聚物及其混合物。一般而言，需要具有平坦表面之基板，尤其對於高解析度應用而言。然而，在特定實施例中，基板可具有大體的表面形態，其中抗蝕劑塗層意欲填充或平面化用於特定圖案化應用之特徵。替代地，使用本文中所描述之氣相沈積法，現有表面形態及特徵可保形地塗佈有用於特定圖案化應用之有機錫氧化物氫氧化物光阻。

一般而言，除本文中所揭示之氣相沈積製程以外，亦可使用任何適合的溶液塗佈製程以將前驅物溶液遞送至基板。適合的塗佈方法可包括(例如)：旋塗、噴塗、浸塗、刀口塗佈、列印方法(諸如噴墨列印及網板印刷)及其類似者。儘管當前可自列印或其類似者獲得之解析度明顯比自如本文中所描述之可基於輻射之圖案化獲得之解析度之等級更低，但此等塗佈方法中之一些亦在塗佈製程期間形成塗層材料之圖案。

若使用輻射來進行圖案化，則旋塗可為相對均勻地覆蓋基板之所需方法，儘管可存在邊緣效應。在一些實施例中，可以約500 rpm至約10,000 rpm、在另外的實施例中約1000 rpm至約7500 rpm且在其他實施例中約2000 rpm至約6000 rpm之速率旋轉晶圓。可調整旋轉速度以獲得所需塗層厚度。可進行約5秒至約5分鐘且在另外的實施例中約15秒至約2分鐘之時間的旋塗。起始低速旋轉(例如，以50 rpm至250 rpm)可用以進行跨越基板之起始體積之組合物之塗佈。可用水或其他適合的溶劑進行背側沖洗、邊緣珠粒移除步驟或其類似者以移除任何邊緣珠粒。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之旋塗參數之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

Entegris, EX1004, p. 836

塗層厚度通常可為前驅物溶液濃度、黏度及旋塗之旋轉速度之函數。對於其他塗佈製程而言，通常亦可經由選擇塗佈參數來調整厚度。在一些實施例中，使用較薄塗層以促進在後續圖案化製程中形成較小及高解析特徵可為所需的。舉例而言，乾燥後之塗層材料可具有以下平均厚度：不超過約10微米、在其他實施例中不超過約1微米、在另外的實施例中不超過約250奈米(nm)、在額外實施例中約1奈米(nm)至約50 nm、在其他實施例中約2 nm至約40 nm且在一些實施例中約3 nm至約25 nm。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之厚度之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。可使用x射線反射之非接觸方法及/或基於薄膜之光學特性之橢圓偏振測量法來評估厚度。一般而言，塗層為相對均勻的以促進處理。在一些實施例中，塗層厚度之變量不超過平均塗層厚度之±50%、在另外的實施例中不超過±40%且在其他實施例中不超過相對於平均塗層厚度之約±25%。在一些實施例中，諸如較大基板上之高均勻度塗層，可用1公分的邊緣排除來評估塗層均勻度之評估，亦即，不針對在1公分邊緣內之塗層之部分來評估塗層均勻度。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

塗佈製程自身可導致部分溶劑之蒸發，此係由於諸多塗佈製程形成具有較大表面積及/或刺激蒸發之溶液之移動之塗層材料之液滴或其他形式。隨著材料中之物質之濃度增加，溶劑之損耗意欲增加塗層材料之黏度。塗佈製程期間之目標可為移除足夠的溶劑以穩定用於進一步處理之塗層材料。反應性物質可在塗佈或後續加熱期間縮合以形成水解產物塗層材料。

一般而言，在輻射暴露之前，可在大氣濕度之存在下暴露及視情況

Entegris, EX1004, p. 837

加熱塗層材料以水解前驅物組合物中之可水解金屬鍵，及/或進一步餾出溶劑並促進塗層材料之密化。原位水解後之塗層材料通常可基於將氧-氫氧配位體結合至金屬來形成聚合金屬側氧基-羥基網狀結構，其中該等金屬亦具有一些烷基配位體或由具有烷基配位體之多核金屬側氧基/羥基物質構成之分子固體。

可相對於或可不相對於經加熱之塗層材料之精確化學計量及/或塗層材料中剩餘溶劑之特定量來定量地控制水解/溶劑移除製程。另外，本文所表達之調配物及組合物可含有一些額外的水，無論直接鍵結至Sn或作為鍵結氫之網狀結構之組分。通常可進行所得塗層材料特性之實驗評估以選擇對圖案化製程有效之處理條件。儘管該製程之成功應用可不需要加熱，但加熱經塗佈基板以加速處理及/或以增加製程之可再生性及/或以促進水解副產物(諸如胺類及/或醇類)之氣化可為所需的。在將加熱應用於移除溶劑之實施例中，可將塗層材料加熱至約45℃至約250℃且在另外的實施例中約55℃至約225℃之溫度。用於溶劑移除之加熱通常可進行至少約0.1分鐘、在另外的實施例中約0.5分鐘至約30分鐘且在額外實施例中約0.75分鐘至約10分鐘。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之加熱溫度及時間之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。作為熱處理、水解及緻密化塗層材料之結果，塗層材料可展現折射率及輻射吸收增加而無明顯的對比度損失。

基於蒸氣之塗層形成

包含具有實質上不可水解Sn鍵之R基團及具有可水解Sn鍵之X配位體之前驅體化合物之研發經開發用於可輻射圖案化有機錫氧化物氫氧化物塗層之氣相沈積之研發。特定言之，相對高的蒸氣壓及諸如列於表1中之彼

Entegris, EX1004, p. 838

等的諸多$R_nSnX_{(4-n)}$化合物之反應度，使得可能使用用於沈積有機錫氧化物氫氧化物薄膜光阻之氣相沈積法。經由自環境大氣壓將呈氣相之可水解前驅物引入封閉之反應器中，可將水解作為沈積製程之部分來進行，亦即化學氣相沈積。可能的氣相沈積法包括化學氣相沈積(CVD)、原子層沈積(ALD)及其變體，此前已採用諸多該等氣相沈積法以沈積無機金屬氧化物及具有金屬烷基醯胺、烷氧化物及鹵化物前驅物之氮化物薄膜，[1至4]包括來自$Sn(NMe_2)_4$.[5]之SnO_2。為進行氣相沈積，通常一或多種含金屬之前驅物與諸如H_2O、H_2O_2、O_3、O_2或CH_3OH之小分子氣相試劑反應或多次反應，該等試劑充當用於產生氧化物及氧化物氫氧化物之O及H來源。必要時，亦可進行物理氣相沈積法，其中具有伴隨可水解Sn鍵之配位體之前驅物組合物在塗層形成後藉由氣相沈積且隨後該等鍵水解，但對於氣相處理而言，在沈積期間水解/氧化通常可更加有效。

表1

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

在CVD方法中，兩種或多於兩種反應物氣體通常混合在基板表面附近之腔室中。因此，可將足夠的穩定性設計至反應條件中以控制不適宜之氣相反應及凝核。分別並依序引入至反應腔室之ALD前驅物通常與化學吸

Entegris, EX1004, p. 839

附之共前驅物或浸透基板表面之分解產物反應。$R_nSnX_{(4-n)}$前驅物之所需特徵包括(例如)：用於該系統中之氣相輸送之足夠的揮發性、防止過早分解之熱穩定性及與共前驅物反應以在指定製程條件下產生目標產物之合適反應性。可選擇反應腔室中之壓力及溫度以控制反應過程。

一般而言，可使用蒸氣之流動、噴霧及/或直接液體注入將具有相對較低蒸氣壓之前驅物引入至氣化腔室中。可使用閃蒸器以將受控量之前驅物蒸氣引入至反應腔室中以相應地控制腔室中之反應過程。可經由單獨進口將驅動水解/氧化之第二反應物引入至腔室中。商用CVD裝置可適合於此用途或可使用特定設備。為促進沈積，可取決於前驅物特性而加熱或可冷卻基板。可以依序及連續流動方案以合適的容量將諸如N_2、Ar或其類似者之惰性氣體用作載氣、純化氣體或壓力調節氣體。

如所展示，一系列$R_nSnX_{(4-n)}$化合物(其中n=0、1或2)或其組合如本文中所論述藉由在溶液中水解或原位水解來產生有機錫氧化物氫氧化物光阻，其亦可適合於氣相沈積具有所需特性之有機錫氧化物氫氧化物光阻。適用之X配位體包括烷基醯胺基及二烷基醯胺基、氯、烷基側氧基、或烴基、矽側氧基、矽烷基醯胺基、二矽烷基醯胺基、芳基側氧基、疊氮基、醯胺基、脒基或與烴基R基團組合之其氟化類似物，該等基團包括直鏈及分支鏈烷基、環烷基、芳基、烯基、炔基、苯甲基及其氟化衍生物。適合的前驅物可包括(例如)：$(CH_3)_3CSn(NMe_2)_3$、$(CH_3)_2CHSn(NMe_2)_3$、$(CH_3)_2(CH_3CH_2)CSn(NMe_2)_3$、$(CH_2)_2CHSn(NMe_2)_3$、$CH_3Sn(NMe_2)_3$、$(CH_2)_3CHSn(NMe_2)_3$、$(CH_2)_4CHSn(NMe_2)_3$、$(C_6H_5)CH_2Sn(NMe_2)_3$、$(C_6H_5)(CH_3)CHSn(NMe_2)_3$、$(C_6H_5)(CH_3)CHSn(NMe_2)_3$、$(CH_3)_2(CN)CSn(NMe_2)_3$、$(CH_3)(CN)CHSn(NMe_2)_3$、或$(CH_3)_3CSn(O^tBu)_3$、

Entegris, EX1004, p. 840

$(CH_3)_2CHSn(O^tBu)_3$、$(CH_3)_2(CH_3CH_2)CSn(O^tBu)_3$、$(CH_2)_2CHSn(O^tBu)_3$、$CH_3Sn(O^tBu)_3$、$(CH_2)_3CHSn(O^tBu)_3$、$(CH_2)_4CHSn(O^tBu)_3$、$(C_6H_5)CH_2Sn(O^tBu)_3$、$(C_6H_5)(CH_3)CHSn(O^tBu)_3$、$(C_6H_5)(CH_3)CHSn(O^tBu)_3$、$(CH_3)_2(CN)CSn(O^tBu)_3$、$(CH_3)(CN)CHSn(O^tBu)_3$或熟習此項技術者已知之其他前驅物。另外，諸如$Sn(NMe2)_4$或$Sn(OtBu)_4$之=0的一或多種氣相前驅體化合物可依序或同時與含有機錫之前驅物反應以更改薄膜中之R:Sn比率以達成所需圖案化屬性。

因此可經由氣相水解將可水解化合物直接沈積為相應的烷基錫氧化物氫氧化物塗層，其可接著經適當地圖案化。氣相沈積之優點可包括(例如)：經減小之抗蝕劑膜缺陷密度、經改良之厚度及組合均勻度以及基板表面形狀之保形及側壁塗佈。

氣相沈積法用於直接沈積具有通式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ $(0 < x < 3)$之有機錫氧化物氫氧化物且可在一些實施例中包含連接至單獨的經加熱鼓泡器容器之惰性氣體源。第一容器含有足夠蒸氣壓之液態烷基參(二烷基醯胺基)錫化合物以產生用於在惰性載氣中輸送之適合分壓。第二容器含有液態水或水/醇類混合物。藉由控制容器溫度、惰性氣體流動速率及總的系統壓力，將氣相$RSn(NR'_2)_3$及H_2O分別輸送至腔室，該腔室抽空至<約0.1托、更一般而言約0.01托至約25托且在一些常壓CVD壓力中>25托。本文中之前驅物混合並反應以在基板上沈積有機錫氧化物氫氧化物。可加熱基板及/或腔室及/或蒸氣以促進基板表面上之反應及沈積。在一些實施例中反應溫度低於約200℃可所需的，以限制錫化合物之脫烷及/或以防止氧化物氫氧化物之過度脫水及縮合。此氧化物氫氧化物之形成可降低暴露與未暴露區域之間的光阻溶解速率對比度。在各種實施例中通常可將氣

Entegris, EX1004, p. 841

體、腔室壁及/或基板加熱至約40℃至約175℃且在另外的實施例中約50℃至約160℃之溫度。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之壓力及溫度之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。在類似的關聯製程中，可交替合適的持續時間及頻率之水蒸氣、惰性氣體及$RSn(NR'_2)_3$之脈衝以使得能夠實現ALD法之受限表面吸附及常用反應方案。

圖案化及經圖案化之結構特性

水解、縮合及乾燥後，可使用輻射精細地圖案化塗層材料。如上文所提及，前驅物溶液之組合物且因此相應塗層材料可經設計用於充分吸收輻射之所需形式。輻射之吸收產生可破壞金屬與烷基配位體之間的鍵之能量，以使得至少一些烷基配位體不再可用以使材料穩定。視製程變量及此類產物之標識而定，包括烷基配位體或片段之輻射分解產物可擴散出薄膜或不可擴散出薄膜。隨著足夠量之輻射的吸收，經暴露塗層材料縮合，亦即形成增強型金屬側氧基-羥基網狀結構，其可涉及自環境大氣壓吸收之額外的水。通常可根據所選圖案遞送輻射。在具有經輻射區域及未經輻射區域之塗層材料中將輻射圖案轉換成相應圖案或潛影。經輻射區域包含經化學地更改之塗層材料，且未經輻射區域通常包含成形塗層材料。如下文所提及，可在顯影塗層材料時形成極光滑邊緣，同時移除未經輻射之塗層材料或替代地選擇性移除經輻射之塗層材料。

通常可經由光罩將輻射導引至經塗佈基板或可跨越基板可控制地掃描輻射束。一般而言，輻射可包含電磁輻射、電子束(β輻射)或其他適合輻射。一般而言，電磁輻射可具有所需波長或波長之範圍，諸如可見光輻射、紫外線輻射或x射線輻射。對於輻射圖案而言有用之解析度通常取決於輻射波長，且通常可以更短之波長輻射來達成更高解析度之圖案。因

Entegris, EX1004, p. 842

此，使用紫外光、x射線輻射或電子束以達成尤其高解析度之圖案可為所需的。

遵循以引用的方式併入本文中之國際標準ISO 21348 (2007)，紫外光在大於或等於100 nm及小於400 nm之波長之間延伸。可將氟化氪雷射用作248 nm紫外光之來源。可在公認的標準下以若干方式細分紫外線範圍，諸如極遠紫外線(EUV)自大於或等於10 nm至小於121 nm且遠紫外線(FUV)自大於或等於122 nm至小於200 nm。可將來自氬氟化物雷射之193 nm線用作FUV中之輻射源。已將EUV光用於13.5 nm之微影，且此光產生自使用高能量雷射或放電脈衝激發之Xe或Sn電漿源。可自大於或等於0.1 nm至小於10 nm來界定軟x射線。

電磁輻射的量可由通量或劑量表徵，該通量或劑量由歷經暴露時間之整合輻射通量界定。適合的輻射通量可為約1 mJ/cm^2至約150 mJ/cm^2、在另外的實施例中約2 mJ/cm^2至約100 mJ/cm^2，且在另外的實施例中約3 mJ/cm^2至約50 mJ/cm^2。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之輻射通量之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

伴隨電子束微影，電子束通常誘發二次電子，該等二次電子通常改質經輻射之材料。解析度可至少部分隨材料中之二次電子之範圍而變化，其中通常認為較高解析度由更短範圍之二次電子引起。基於使用本文中所描述之無機塗層材料用電子束微影可達成之高解析度，無機材料中之二次電子之範圍受到限制。電子束可由射束之能量表徵，且適合的能量可在約5 V至約200 kV (千伏)且在另外的實施例中約7.5 V至約100 kV之範圍內。30 kV下之接近度校正射束劑量可在約0.1微庫侖/平方公分至約5微庫侖/平方公分(mC/cm^2)、在另外的實施例中約0.5 $\mu C/cm^2$至約1 mC/cm^2且

Entegris, EX1004, p. 843

在其他實施例中約1 μC/cm^{2}至約100 μC/cm^{2}之範圍內。一般熟習此項技術者可基於本文中之教示在其他射束能量下計算相應的劑量且將認識到上述明確範圍內之電子束特性之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

基於塗層材料之設計，在具有經縮合塗層材料之經輻射區域與具有實質上完整有機配位體之未經輻射塗層材料之間可存在較大的材料特性之對比度。已發現可用後輻射加熱處理來改良給定劑量下之對比度，儘管在一些實施例中可在無後輻射加熱處理之情況下達成令人滿意的結果。暴露後熱處理似乎使經輻射塗層材料退火以增加其縮合而不基於有機配位體-金屬鍵之熱破壞明顯地縮合塗層材料之未經輻射區域。對於使用後輻射熱處理之實施例而言，可在約45℃至約250℃、在額外實施例中約50℃至約190℃且在另外的實施例中約60℃至約175℃之溫度下進行後輻射熱處理。後暴露加熱通常可進行至少約0.1分鐘、在另外的實施例中約0.5分鐘至約30分鐘且在額外實施例中約0.75分鐘至約10分鐘。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之後輻射加熱溫度及時間之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。材料特性中之此高對比度進一步促進如以下部分中所描述之顯影之後的圖案中之具有光滑邊緣的高解析度線之形成。

在用輻射暴露後，塗層材料以經輻射區域及未經輻射區域經圖案化。參見圖1及圖2，展示包含基板102、薄膜103及經圖案化塗層材料104之經圖案化結構100。經圖案化塗層材料104包含經輻射塗層材料之區域110、112、114、116及未經輻射塗層材料之未經縮合區域118、120、122。藉由經縮合區域110、112、114、116及未經縮合區域118、120、122所形成之圖案呈現塗層材料中之潛影，且在以下部分中論述潛影之顯影。

Entegris, EX1004, p. 844

顯影及經圖案化結構

影像之顯影涉及使包括潛影之經圖案化塗層材料與顯影劑組合物接觸以移除未經輻射塗層材料來形成負像或移除經輻射塗層來形成正像。使用本文中所描述之抗蝕劑材料，通常可使用合適的顯影溶液且通常基於同一塗層進行具有所需解析度之有效負圖案化或正圖案化。特定言之，至少部分縮合經輻射區域以增加金屬氧化物特徵，以使得經輻射材料對藉由有機溶劑之溶解具有耐受性，同時未經輻射組合物保持可溶於有機溶劑中。提及經縮合塗層材料係指在相對於原始材料增加該材料的氧化物特徵的意義上至少部分縮合。另一方面，歸因於該材料之疏水性，未經輻射材料較不可溶於弱鹼水溶液或弱酸水溶液，因此鹼性水溶液可用以移除經輻射材料，同時維持未經輻射材料之正圖案化。

具有有機穩定配位體之塗層組合物產生本身疏水之材料。輻射以破壞至少一些有機金屬鍵將材料轉化成較不疏水，亦即更親水之材料。特徵中之此變化在經輻射塗層與未經輻射塗層之間提供明顯的對比度，其提供對同一抗蝕劑組合物執行正型圖案化及負型圖案化之能力。具體而言，使經輻射塗層材料在一定程度下縮合成更多的金屬氧化物組合物；然而，通常在無明顯加熱情況下的縮合程度係中度的，以致經輻射材料可相對簡單地利用適宜的顯影試劑顯影。

參見圖3及圖4，相對於負成影，已經由與顯影劑接觸來顯影展示於圖1及圖2中之結構之潛影以形成經圖案化結構130。在該影像顯影之後，經由開口132、134、135沿頂部表面暴露基板102。開口132、134、135分別地位於未經縮合區域118、120、122之位置處。參見圖5及圖6，相對於正成影，已顯影展示於圖1及圖2中之結構之潛影以形成經圖案化結構

Entegris, EX1004, p. 845

140。經圖案化結構140具有經圖案化結構130之共軛像。經圖案化結構140具有暴露在經輻射區域110、112、114、116之位置處的基板102，該等位置經顯影以形成開口142、144、146、148。

對於負成影而言，顯影劑可為有機溶劑，諸如用以形成前驅物溶液之溶劑。一般而言，顯影劑選擇可受與塗層材料有關之可溶性參數、經輻射及未經輻射以及顯影劑揮發性、可燃性、毒性、黏度及與其他處理材料之可能的化學相互作用影響。特定言之，適合的顯影劑包括(例如)：芳族化合物(例如，苯、二甲苯、甲苯)、酯類(例如，丙二醇單甲基乙酸酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸正丁酯、丁內酯)、醇類(例如，4-甲基-2-戊醇、1-丁醇、異丙醇、1-丙醇、甲醇)、酮類(例如，甲基乙基酮、丙酮、環己酮、2-庚酮、2-辛酮)、醚類(例如，四氫呋喃、二噁烷、苯甲醚)及其類似物。可進行顯影約5秒至約30分鐘、在另外的實施例中約8秒至約15分鐘且在額外實施例中約10秒至約10分鐘。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

對於正成影而言，顯影劑通常可為酸性水溶液或鹼性水溶液。在一些實施例中，水性鹼可用以獲得更清晰之影像。為減少來自顯影劑的污染，使用並不具有金屬原子之顯影劑可為所需的。因此，季銨氫氧化物組合物(諸如四乙基銨氫氧化物、四丙基銨氫氧化物、四丁基銨氫氧化物或其組合)作為顯影劑係為所需的。一般而言，備受關注之季銨氫氧化物可由式R_4NOH表示，其中R=甲基、乙基、丙基、丁基或其組合。通常可用當前常用於聚合物抗蝕劑之同一顯影劑來顯影本文中所描述之塗層材料，尤其四甲基銨氫氧化物(TMAH)。商業TMAH可以2.38重量百分比獲得，且此濃度可用於本文中所描述之處理。另外，可使用經混合之四烷基季銨

Entegris, EX1004, p. 846

氫氧化物。一般而言，顯影劑可包含約0.5重量百分比至約30重量百分比、在另外的實施例中約1重量百分比至約25重量百分比且在其他實施例中約1.25重量百分比至約20重量百分比之四烷基銨氫氧化物或類似季銨氫氧化物。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之顯影劑濃度之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

除基本顯影劑組合物以外，顯影劑可包含額外的組合物以促進顯影處理。適合的添加劑包括(例如)：具有由銨、d-封端金屬陽離子(鈧、鋯、鑭或其類似者)、f-封端金屬陽離子(鈰、鐿或其類似者)、p-封端金屬陽離子(鋁、錫或其類似者)、鹼金屬(鋰、鈉、鉀或其類似者)及其組合組成之群中選出之陽離子的溶解鹽；及具有由氟離子、氯離子、溴離子、碘離子、硝酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、矽酸鹽、硼酸鹽、過氧化物、丁醇鹽、甲酸鹽、草酸鹽、乙二胺四乙酸(EDTA)、鎢酸鹽、鉬酸鹽或其類似者及其組合組成之群中選出之陰離子的溶解鹽。其他可能適用之添加劑包括(例如)：分子螯合劑，諸如多元胺、醇胺、胺基酸、羧酸或其組合。若存在視情況選用之添加劑，則顯影劑可包含不超過約10重量百分比之添加劑且在另外的實施例中不超過約5重量百分比之添加劑。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之添加劑濃度之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。添加劑可經選擇以改良對比度、敏感度及線寬粗糙度。顯影劑中之添加劑亦可抑制金屬氧化物顆粒之形成及沈澱。

藉由較弱顯影劑(例如，較低濃度之水性顯影劑、經稀釋之有機顯影劑或其中塗層具有較低顯影速率之組合物)，更高溫度之顯影處理可用於提高處理之速率。藉由較強的顯影劑，顯影處理之溫度可更低以降低速率及/或控制顯影之動力學。一般而言，可將顯影之溫度調整在符合溶劑之

Entegris, EX1004, p. 847

揮發性的合適值之間。另外，可在顯影期間用超音波來分散靠近顯影劑塗層界面之具有經溶解塗層材料的顯影劑。

可使用任何合理的方法將顯影劑應用於經圖案化塗層材料。舉例而言，可將顯影劑噴塗至經圖案化之塗層材料上。又，可使用旋塗。對於自動化處理而言，可使用覆液法，該方法涉及以固定形式將顯影劑傾倒至塗層材料上。視需要，旋轉沖洗及/或乾燥可用以完成顯影處理。適合的沖洗溶液包括(例如)：用於負圖案化之超純水、甲醇、乙醇、丙醇及其組合及用於正圖案化之超純水。在顯影影像之後，將塗層材料安置於基板上作為圖案。

在完成顯影步驟後，可熱處理塗層材料以進一步縮合材料其以進一步脫水、密化或自材料移除殘餘顯影劑。對於將氧化物塗層材料併入至最終器件中之實施例而言，此熱處理可為尤其合乎需要的，儘管對於將塗層材料用作抗蝕劑之一些實施例而言可能需要進行熱處理且若促進進一步圖案化之塗層材料之穩定性為合乎需要的，則最終移除。特定言之，可在經圖案化塗層材料呈現蝕刻選擇性之所需水平的條件下進行經圖案化塗層材料之烘烤。在一些實施例中，可將經圖案化塗層材料加熱至約100℃至約600℃、在另外的實施例中約175℃至約500℃且在額外實施例中約200℃至約400℃之溫度。加熱可進行至少約1分鐘、在其他具體實例中約2分鐘至約1小時、在另外的實施例中約2.5分鐘至約25分鐘。可在空氣、真空或惰性氣體環境(諸如Ar或N_2)中進行加熱。一般熟習此項技術者應認識到，在上述明確範圍內之用於熱處理之溫度及時間之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。同樣，出於類似目的亦可採用包括毯覆式UV暴露或暴露於諸如O_2之氧化電漿之非熱處理。

Entegris, EX1004, p. 848

藉由習知有機抗蝕劑，若結構之縱橫比(高度除寬度)變得太大，則結構易發生圖案崩壞。圖案崩壞可與較高縱橫比結構之機械不穩定性相關以使得與處理步驟相關之力(例如，表面張力)扭曲結構元件。較低縱橫比結構相對於潛在的扭曲力更加穩定。藉由本文中所描述之可圖案化塗層材料，由於其較高抗蝕刻性及有效地處理具有塗層材料之更薄層之結構的能力，可在不需要較高縱橫比之經圖案化塗層材料的情況下完成經改良圖案化。因此，在不借助經圖案化塗層材料中之較高縱橫比形狀的情況下已形成極高解析度特徵。

所得結構可具有具極低線寬粗糙度之銳邊。特定言之，除減少線寬粗糙度之能力以外，高對比度亦允許在特徵之間形成小特徵及空間以及形成極好解析之二維圖案(例如，尖銳拐角)之能力。因此，在一些實施例中，鄰近結構之鄰接線性段可具有不超過約60 nm (30 nm半間距)、在一些實施例中不超過約50 nm (25 nm半間距)且在另外的實施例中不超過約34 nm (17 nm半間距)之平均間距(半間距)。間距可藉由設計來評估並用掃描電子顯微法(SEM) (諸如藉由自上而下之影像)來確認。如本文中所使用，間距係指空間間隔，或重複結構元件之中心至中心的距離，且如本領域中通常所使用，半間距為間距之一半。亦可相對於特徵之平均寬度描述圖案之特徵尺寸，通常脫離拐角或其類似者來評估該尺寸。又，特徵可指材料元件之間及/或材料元件之空隙。在一些實施例中，平均寬度可為不超過約25 nm、在另外的實施例中不超過約20 nm且在額外實施例中不超過約15 nm。平均線寬粗糙度可為不超過約5 nm、在一些實施例中不超過約4.5 nm且在另外的實施例中約2.5 nm至約4 nm。藉由自上而下的SEM影像之分析來評估線寬粗糙度以推導距平均線寬之3σ偏差。平均值分別

Entegris, EX1004, p. 849

地含有高頻及低頻粗糙度，亦即短相關長度及長相關長度。有機抗蝕劑之線寬粗糙度主要由長相關長度表徵，而本發明之有機金屬塗層材料展現明顯地更短的相關長度。在圖案轉印製程中，可在蝕刻製程期間修勻短相關粗糙度，從而產生更高保真度之圖案。一般熟習此項技術者將認識到，在上述明確範圍內之間距、平均寬度及線寬粗糙度經涵蓋且係在本發明內。基於此等製程，圖案化可經調試以形成諸如電子積體電路之各種器件，通常經由重複之圖案化製程以形成適當地層狀結構，諸如電晶體或其他組件。

晶圓產量實質上為針對在大量半導體製造中實施之EUV微影術之限制因素且與圖案化給定特徵之所需劑量直接相關。然而，儘管存在化學策略以減少成影劑量，但在特徵大小及間距<50 nm之EUV光阻下通常觀測列印目標特徵所需之成影劑量與特徵大小均勻度(諸如LWR)之間的負相關性，藉此限制最終器件可操作性及晶圓產率。然而，已發現本文中所描述之前驅物、前驅物溶液及光阻膜避免此限制且能夠在大致的劑量範圍內減少EUV成影劑量而不伴隨增加LWR。當在類似條件下處理時，藉由利用包含如以下實例中詳述之在塗佈及烘烤步驟期間原位水解之$R_nSnX_{(4-n)}$及SnX_4之摻合物的前驅物溶液，相對於衍生自經預水解之有機錫氧化物氫氧化物化合物之混合物(如'839申請案中所描述製備)的光阻薄膜觀測到在相等或更低LWR下>30%之劑量減少。

基於以下實例中所描述之經改良製程，可相應地表徵塗層材料之經改良特性。舉例而言，沿表面包含無機半導體層及輻射敏感塗層材料之基板可用波長為13.5 nm之EUV光以32 nm間距上16 nm線之圖案進行圖案化。為評估塗層材料，用以達成16 nm之臨界尺寸之劑量可連同可達成之

Entegris, EX1004, p. 850

線寬粗糙度(LWR)一起評估。經改良塗層可以約8 mJ/cm^2至約25 mJ/cm^2之劑量及不超過約4 nm之線寬粗糙度來達成16 nm之臨界尺寸。將SuMMIT分析軟體(EUV技術公司)用於自SEM影像擷取抗蝕劑臨界尺寸(CD)及線寬粗糙度(LWR)。

在另外的實施例中，可根據成膠凝劑量值來表示經改良圖案化能力。包含基板及輻射敏感塗層(其包含烷基金屬氧化物氫氧化物)之結構可具有不超過約6.125 mJ/cm^2且在另外的實施例中約5.5 mJ/cm^2至約6 mJ/cm^2之成膠凝劑量(D_g)。在以下實例中解釋成膠凝劑量之評估。

參考文獻(以引用的方式併入本文中)：

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

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

3) Leskelä, M.; Ritala, M. ***Thin Solid Films*** 2002, **409**, 138.

4) Leskelä, M.; Ritala, M. ***J. Phys. I***V 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.

實例

實例**1**-用於原位水解之前驅物之製備

此實例係關於適合於原位水解以形成有機錫氧化物氫氧化物塗層之有機錫醯胺基化合物之形成。

仿效報告於Hänssgen, D.; Puff, H.; Beckerman, N. ***J. Organomet.***

Chem. 1985, **293**, 191 (其以引用的方式併入本文中)中之方法合成前驅物第三丁基參(二乙醯胺基)錫($tBuSn(NEt_2)_3$，下文**P-1**)。四(二乙醯胺基)錫及tBuLi試劑係購自Sigma-Aldrich且不經進一步純化即使用。在-78℃下在無水己烷(Sigma-Aldrich)中使試劑以化學計量定量反應。經由過濾移除經沈澱之胺化鋰鹽並用己烷沖洗產物，且在真空下去除溶劑。在真空(95℃下約0.3托)下蒸餾粗產物。

藉由稱重30 mL琥珀色玻璃瓶中之1.177 g (3.0 mmol)之**P-1**在填充有Ar之手套工作箱中製備溶液，且接著添加15 mL之無水4-甲基-2-戊醇(在3A分子篩上乾燥24 h)。封蓋並攪動該瓶。在塗佈之前將1份此儲備溶液稀釋在2.85份(體積)無水4-甲基-2-戊醇中。

在惰性氛圍下合成前驅物異丙基參(二甲基胺基)錫($iPrSn(NMe_2)_3$，下文**P-2**)且隨後溶解於甲苯中以形成抗蝕劑前驅物溶液。在氬氣下，1 L之Schlenk經調適之圓底燒瓶充有$LiNMe_2$ (81.75 g，1.6 mol，Sigma-Aldrich)及無水己烷(700 mL，Sigma-Aldrich)以形成漿液。添加較大攪拌棒且密封容器。正氬氣壓下之加料漏斗經由沖洗充有$iPrSnCl_3$ (134.3 g，0.5 mol，Gelest)且接著附接至反應瓶。使反應瓶冷卻至-78℃且接著逐滴添加$iPrSnCl_3$歷經2小時之時間段。使反應升溫至室溫隔夜同時攪拌。反應產生副產物固體。在靜置之後，經由串聯套管過濾器在正氬氣壓下過濾固體。接著在真空下移除溶劑，且在減壓下蒸餾殘餘物(50℃至52℃，1.4 mmHg)以得到淡黃色液體(110 g，75%產率)。在Bruker DPX-400 (400 MHz，BBO探針)光譜儀上收集C_6D_6溶劑中之餾出物之^1H及^{119}Sn NMR光譜。所觀測到之^1H諧振(s，2.82 ppm，$-N(CH_3)_2$；d，1.26 ppm，$-CH_3$；m，1.60 ppm，-CH)匹配所預測之用於$iPrSn(NMe_2)_3$之光

Entegris, EX1004, p. 852

譜。-65.4 ppm之基本^{119}Sn諧振與具有單錫環境之主要產物一致；化學位移與報告之單烷基參(二烷基醯胺基)錫化合物類似。

藉由稱重30 mL琥珀色玻璃瓶中之0.662 g (2.25 mmol)之P-**2**在填充有Ar之手套工作箱中製備溶液。接著添加15 mL體積之無水甲苯(在3A分子篩上乾燥24 h)以製作儲備溶液(SOL-**2**)。接著封蓋並攪動該瓶。在塗佈之前將1份此儲備溶液稀釋在3份(體積)無水甲苯中。

實例**2**-圖案化經原位水解之光阻塗層

此實例展現由實例1之組合物形成之塗層的成功原位水解及後續EUV圖案化。

將薄膜沈積於具有天然氧化物表面之矽晶圓(100 mm直徑)上。在沈積醯胺基前驅物之前，用六甲基二矽氮烷(HMDS)蒸氣底漆處理Si晶圓。以1500 rpm在空氣中將P-**1**於4-甲基-2-戊醇中之溶液旋塗於基板上並在空氣中在100℃下在加熱板上烘烤2 min以蒸發殘餘溶劑及揮發性水解產物。經由橢圓偏振測量法量測塗佈及烘烤後之薄膜厚度應為約31 nm。

將經塗佈基板暴露於遠紫外線輻射(Lawrence Berkeley National Laboratory Micro Exposure Tool)。使用13.5 nm波長輻射、偶極子照明及0.3之數值孔徑將34 nm間距上17 nm線之圖案投射至晶圓上。接著使經圖案化抗蝕劑及基板在加熱板上在170℃下在空氣中經受暴露後烘烤(PEB) 2 min。接著將經暴露薄膜浸漬於2-庚酮中15秒，接著用同一顯影劑再沖洗15秒以形成負影像，亦即，移除塗層之未經暴露之部分。在顯影之後在150℃下在空氣中進行最後5 min加熱板烘烤。圖7展現16.7 nm抗蝕劑線之SEM影像，該等16.7 nm抗蝕劑線產自由56 mJ/cm^{2}之EUV劑量及經計算2.6 nm之LWR下之34 nm間距上4-甲基-2-戊醇所澆鑄之P-**1**。

Entegris, EX1004, p. 853

使用與上所述一致的塗佈及烘烤條件用**P-2**於甲苯中之溶液澆鑄第二薄膜。使用EUV光將直徑為約500 um之50個圓形板之線性陣列投射至晶圓上。調節板暴露時間以用7%之梯度指數將針對各板遞送之EUV劑量自1.38 mJ cm^{-2}增加至37.99 mJ cm^{-2}。在上文所述之PEB、顯影及最終烘烤製程之後，將J. A. Woollam M-2000光譜橢偏儀用於量測經暴露之板的殘餘厚度。在圖8中，繪製隨所遞送之EUV劑量而變化的各板之厚度。所得曲線清楚地說明暴露時所生成之負對比度，殘餘薄膜厚度在約0處開始並在大致15.8 mJ cm^{-2}遞送劑量下達到最大值(成膠凝劑量，D_g)。

實例**3**-經原位水解之塗層之評估

此實例提供經由用於具有可水解Sn鍵之前驅物之原位水解方法實質上完全水解之證據。

為作對比，製備用於形成輻射敏感塗層之異丙基氧化錫氫氧化物。藉由將6.5 g (24 mmol)之異丙基錫三氯化物快速添加至150 mL之0.5 M NaOH (水溶液)並劇烈攪拌，從而即刻產生沈澱來製備異丙基錫三氯化物($iPrSnCl_3$，Gelest)之固態水解產物。在室溫下攪拌所得混合物1 h且接著經由1號濾紙(Whatman)藉由抽吸過濾。用~25 mL份之DI H_2O將經保持之固體洗滌三次且接著在真空下(約5托)在室溫下乾燥12 h。經乾燥粉末之元素分析(18.04% C、3.76% H、1.38% Cl；微量分析，Inc.；Wilmington，DE)指示水解異丙基錫三氯化物後基本移除氯離子及$^{i}PrSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$ (其中$x \approx 1$)之近似水解產物實驗式(下文**P-3**)。($C_3H_8O_2Sn$之計算值為：18.50% C、4.14% H、0.00% Cl)。

藉由將含經乾燥粉末之2-丁酮溶解至約0.25 M之總Sn濃度來製備固態水解產物$iPrSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$之溶液。如先前所描述藉由將1.47 g (5.0

Entegris, EX1004, p. 854

mmol)之P-2添加至10 mL之4-甲基-2-戊醇來製備P-2於無水4-甲基-2-戊醇中之溶液。藉由將各溶液旋塗至25 mm×25 mm之Si晶圓上來鑄造薄膜。以2000 rpm塗佈P-2之溶液，同時以1250 rpm塗佈P-3之溶液。塗佈後，在150℃下在空氣中烘烤各薄膜2分鐘。醇類可與P-2反應以形成烷氧化物配位體，但在任何情況下，若烷氧化物配位體形成，則此等配位體似乎進一步水解以形成氧化物氫氧化物組合物。

使用如先前技術之裸露基板在Nicolet 6700光譜儀上收集兩個薄膜之傅里葉(Fourier)變換紅外(FTIR)透射光譜。兩個薄膜(圖8)之代表性光譜在性質上極其類似，從而表明在兩種情況下實質上水解並消除來自P-2溶液之醯胺基/烷基側氧基且沈積氧化物氫氧化物。特定言之，2800 cm^{-1}至3000 cm^{-1}及1100 cm^{-1}至1500 cm^{-1}之區域幾乎一致，從而指示兩個薄膜之間的類似CH_x組合物，且不存在實質性C-N物質。

實例4-具有四二烷基醯胺基或第三丁氧基錫化合物之可水解前驅物之製備

此實例描述經混合之可水解前驅體化合物之形成以提供相對於輻射敏感塗層中之金屬之輻射敏感配位體的化學計量之控制。

如實例1中所描述合成第三丁基參(二乙醯胺基)錫。四(二甲基胺基)錫($Sn(NMe_2)_4$，FW=295.01)係購自Sigma-Aldrich且不經進一步純化即使用。

仿效Hampden-Smith等人*Canadian Journal of Chemistry*, 1991, **69**, 121.(其以引用的方式併入本文中)之方法製備錫(IV)第三丁醇鹽($Sn(O^tBu)_4$，FW=411.16，下文P-5)：將亞錫氯化物(152 g/0.8 mol)及戊烷(1 L)添加至裝備有磁性攪拌棒之3 L烘乾的圓底燒瓶並用氮氣吹掃。裝配有氮氣壓進口之1 L平衡壓力之加料漏斗充有二乙胺(402 mL/3.9 mol)

Entegris, EX1004, p. 855

及戊烷(600 mL)且接著附接至燒瓶，並將該燒瓶浸沒於冰浴中。接著逐滴添加胺類溶液以使得緩慢回流得以維持。在完成添加胺類後即將含2-甲基-2-丙醇(290 g/3.9 mol)之戊烷(50 mL)添加至加料漏斗並此後逐滴至燒瓶。在攪拌18小時之後，將漿液轉移至不含空氣之經燒結之過濾器燒瓶中且經沈澱之鹽得以移除。在減壓下移除溶劑並蒸餾目標化合物(B.P.=60-62 C @ 1托)。^{1}H NMR (C_6D_6)：1.45 ppm (s)；^{119}Sn NMR (C_6D_6)：-371.4 ppm (s)。

藉由經由套管將相應化合物中之各者轉移至含有無水4-甲基-2-戊醇(在4A分子篩上乾燥24 h)之單獨燒瓶中來製備P-**1** (^{t}BuSn(NEt_2)$_3$，下文S-**1**)、P-**4** (Sn(NMe_2)$_4$，下文S-**2**)及P-**5** (Sn($O^{t}Bu$)$_4$，下文S-**3**)之儲備溶液。接著添加額外的乾燥4-甲基-2-戊醇以將溶液稀釋至0.25 M (Sn)之最終濃度。

藉由將41 g之P-**1**插入至浸沒於異丙醇/乾冰浴中且含有250 mL之甲醇之圓底燒瓶中，同時在磁性攪拌板上攪拌來製備另一儲備溶液S-**4**。在轉移^{t}BuSn(NEt_2)$_3$等分試樣之後，自冰浴移除含有混合物之燒瓶並使其達到室溫。然後，使含有混合物之燒瓶在附接至旋轉式氣化器之水浴中達至50℃且在減壓(10毫托)下去除溶劑直至完全完成溶劑蒸發且獲得黏稠的黃色油狀物。最後，將黃色油狀物溶解於1.0 L之4-甲基-2-戊醇中。在溶劑蒸發且後續熱分解殘餘SnO_2固體之後基於溶液之殘餘質量測定所得溶液具有0.097 M [Sn]之莫耳濃度。

藉由以0、5:1及9:1之體積比將S-**1**儲備溶液與S-**2**儲備溶液混合來製備前驅物塗層溶液CS-**a**、CS-**b**及CS-**c**以產生塗層溶液，其中該混合物中之0 (**a**)莫耳%、10 (**b**)莫耳%及20 (**c**)莫耳%之總Sn濃度來源於

Entegris, EX1004, p. 856

$Sn(NMe_2)_4$。在旋塗之前，接著進一步用4-甲基-2-戊醇將此等溶液稀釋至0.070 M (總Sn)。舉例而言，為製備200 mL之CS-**b**，將由$Sn(NMe_2)_4$ (S-**2**)製備之5.6 mL之儲備溶液添加至由$^tBuSn(NEt_2)_3$ (S-**1**)製備之50.4 mL之溶液，劇烈地混合，且用乾燥4-甲基-2-戊醇稀釋至200 mL總體積。前驅物塗層溶液、濃度及組合物之概述呈現於表2中。

藉由以合適體積比將儲備溶液S-**4**與儲備溶液S-**2**及S-**3**混合以使得10莫耳%及20莫耳%之總Sn濃度來源於$Sn(NMe_2)_4$ (分別為CS-**e**、**CS-f**)及$Sn(O^tBu)_4$ (CS-**g**，CS-**h**)並用乾燥4-甲基-2-戊醇稀釋來製備總Sn濃度為0.044 M之前驅物塗層溶液CS-**e-h**。藉由用乾燥4-甲基-2-戊醇將儲備溶液S-**4**直接稀釋至0.042 M Sn之最終濃度來製備前驅物塗層溶液CS-**d**。作為一實例，藉由將72.6 mL之S-**4**與7.04 mL之S-**3**混合並用乾燥4-甲基-2-戊醇稀釋至200 mL之總體積來製備200 mL之前驅物塗層溶液CS-**e**。

表2

前驅物塗層溶液	^{t}**Bu-Sn**儲備溶液	總濃度.**[Sn] (M)**	來自 **$Sn(NMe)_4$ 之Sn mol%**	來自 **$Sn(O^tBu)_4$之 Sn mol%**
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

藉由將含有經預水解之第三丁基氧化錫氫氧化物水解產物之甲醇溶液

Entegris, EX1004, p. 857

與經預水解之異丙基氧化錫氫氧化物水解產物之4-甲基-2-戊醇溶液混合，且用如'839申請案中所描述之純溶劑將所得混合物稀釋至0.03 M [Sn]來製備前驅物塗層溶液CS-**i**。將所得溶液表徵為$^{i}PrSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$及$^{t}BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$水解產物之摻合物，其中t-$BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$之分數為相對於Sn總莫耳為40%。

實例**5**-具有所選含量之輻射敏感配位體之經改造塗層之圖案化

此實例呈現藉由圖案化用如實例4 (其展現具有更低輻射劑量之經改良圖案化)中所描述製備之塗層溶液形成之塗層所獲得的結果。

藉由由$^{t}BuSn(NEt_2)_3$及一些塗層溶液$Sn(NMe_2)_4$或$Sn(O^{t}Bu)_4$製備之實例4的前驅物塗層溶液來沈積第三丁基錫氧化物氫氧化物光阻薄膜，且接著用EUV輻射暴露。將用於EUV對比度曲線之薄膜沈積於具有天然氧化物表面之矽晶圓(100 mm直徑)上。在沈積之前用六甲基二矽氮烷(HMDS)蒸氣底漆處理Si晶圓。根據表1中之說明由$^{t}BuSn(NEt_2)_3$製備前驅物塗層溶液CS-**a**、CS-**b**及CS-**c** (0.070 M Sn)且在空氣中以1500 rpm將0莫耳%、10莫耳%及20莫耳%之$Sn(NMe_2)_4$旋塗於Si基板並在加熱板上在空氣中在100℃下烘烤2 min以除去殘餘溶劑及揮發性水解產物。在塗佈及烘烤後經由橢圓偏振測量法量測之薄膜厚度應為約25 nm至28 nm。

使用勞倫斯伯克利國家實驗室微米暴露工具用EUV光將直徑為約500 μm之50個圓形板之線性陣列暴露於各晶圓上。調節板暴露時間以藉由7%之梯度指數將針對各板遞送之EUV劑量自1.38 mJ cm^{-2}增加至37.99 mJ cm^{-2}。在暴露之後，使晶圓在加熱板上在空氣中在170℃下經受暴露後烘烤(PEB)持續2 min。接著將經暴露之薄膜浸漬於2-庚酮中15秒並用同一顯影劑沖洗額外15秒以形成負影像，亦即，移除塗層之未經暴露之部分。

Entegris, EX1004, p. 858

在顯影之後在150℃下在空氣中進行最後5 min之加熱板烘烤。將A J. A. Woollam M-2000光譜橢偏儀用於量測經暴露之板的殘餘厚度。將經量測厚度標準化至經量測最大抗蝕劑厚度並相對於暴露劑量之對數繪製以形成一系列暴露後烘烤溫度下之各抗蝕劑之特徵曲線。參見圖10。將標準化厚度對比對數劑量曲線之最大斜度定義為光阻對比度(γ)且將在該處切線經由等於1之此點得以繪製之劑量值定義為光阻成膠凝劑量(D_g)。以此方式，可遵循Mack, C. ***Fundamental Principles of Optical Lithography***, John Wiley & Sons, Chichester, U.K；第271頁至第272頁，2007估計用於光阻特徵之常用參數。

所得曲線清楚地說明暴露時所生成之負對比度，此係因為各抗蝕劑膜之殘餘板厚度在約0處開始並達到接近D_g之最大值。清楚地觀測到引發顯影速率變化之所需劑量減少，此係因為對應於$Sn(NMe_2)_4$之前驅物塗層溶液中之Sn之莫耳分率自0 (D_g=13.8 mJ cm^{-2})增加至10% (D_g=10.6 mJ cm^{-2})且最終為20% (D_g=5.8 mJ cm^{-2})。

以同樣的方式使用EUV掃描儀列印高解析度之線條-空白圖案且自前驅物塗層溶液CS-**d**、CS-**e**及CS-**f**鑄造第三丁基錫氧化物氫氧化物光阻薄膜。將具有天然氧化物表面之矽晶圓(300 mm直徑)用作未經額外表面處理之基板。藉由$^tBuSn(NEt_2)_3$製備前驅物塗層溶液CS-**d**-**h**且以1000 rpm或1500 rpm在空氣中將如上文所描述之0莫耳%、10莫耳%或20莫耳%之$Sn(NMe_2)_4$或$Sn(O^tBu)_4$以及CS-**i**旋塗於Si基板上(僅CS-**d**)並在加熱板上在空氣中在100℃下烘烤2 min。

使用具有偶極子60×照明及0.33之數值孔徑之NXE:3300B EUV掃描儀將經塗佈基板暴露於極遠紫外線輻射。在2分鐘100℃之塗佈後烘烤

Entegris, EX1004, p. 859

(PAB)後將32 nm間距上16 nm線之圖案投射於經塗佈晶圓上。接著使經暴露之抗蝕劑薄膜及基板在加熱板上在170℃下在空氣中經受PEB持續2 min。接著使經暴露之薄膜在2-庚酮中顯影15秒，接著用同一顯影劑沖洗額外15秒以形成負影像，亦即移除塗層之未經暴露之部分。在顯影之後在150℃下在空氣中進行最後5 min之加熱板烘烤。圖11展示自第三丁基錫氧化物氫氧化物光阻薄膜顯影之所得抗蝕劑線之SEM影像。展示自由$^{t}BuSn(NEt_2)_3$ (CS-**d**)及10 mol%或20mol% $Sn(NMe_2)_4$ (分別為CS-**e**、CS-**f**)或$Sn(O^{t}Bu)_4$ (CS-**g**, CS-**h**)製備之前驅物塗層溶液鑄造之各薄膜之成影劑量、臨界尺寸及線寬粗糙度。同樣，隨著增加添加至前驅物塗層溶液之SnX_4之分數，觀測到成影劑量減少。相對於經計算之LWR繪製達成16 nm之臨界尺寸所需之成影劑量，自前驅物塗層溶液d-i鑄造之各薄膜繪製於圖12中。明顯地，相對於不伴隨增加線寬粗糙度(LWR)之CS-**i**，針對由CS-**e**及CS-**f**鑄造之薄膜獲得所需成像劑量之>30%之降低，從而指示對經預水解之混合之烷基配位體調配物之實質性改良及在圖案化劑量與LWR之間通常觀測到之倒數關係之重要的規避(超出彼劑量範圍)。

實例**6** -

針對用第三丁基及甲基輻射敏感配位體之混合物製備之塗層評估圖案化效能。

具體而言，在包含經由原位水解包含$^{t}BuSnX_3$及$MeSnX_3$化合物之前驅物溶液製備之$^{t}BuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$及$MeSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$之混合物之有機錫氧化物氫氧化物光阻薄膜的情形下檢測前驅物溶液製備、薄膜塗層及微影效能。

如下自$MeSnCl_3$ (Gelest)合成$MeSn(O^{t}Bu)_3$ (FW=353.1，下文**P-6**)，

Entegris, EX1004, p. 860

使裝備有加料漏斗及磁性攪拌棒之經烘乾RBF充有0.8 M之含$MeSnCl_3$之戊烷。當用冰浴冷卻時，經由加料漏斗逐滴添加4莫耳當量之含二乙胺之戊烷(5.5 M)。在完成添加後，添加以3.25:1 (vol)混合於戊烷中之4莫耳當量之第三丁醇，且使溶液在室溫下攪拌30 min。接著過濾反應混合物並在真空下移除揮發物，從而留下如輕油之產物。隨後在55℃至60℃下在約0.1托下蒸餾該等產物。

藉由溶解乾燥4-甲基-2-戊醇來製備P-6之儲備溶液。以各種體積比以一致的方式將$MeSn(O^tBu)_3$之此溶液與由含$^tBuSn(NEt_2)_3$之4-甲基-2-戊醇製備之第二儲備溶液混合成上述溶液S-4並用同一溶劑稀釋以達成0.05 M之總Sn濃度。藉由此方法，藉由添加作為$MeSn(OtBu)_3$之範圍為0莫耳%至60莫耳%之總烷基-Sn濃度來製備一系列前驅物溶液。將此等前驅物溶液塗佈於100 mm Si基板上，在100℃下烘烤，且接著暴露於產生如先前所描述之對比度陣列之變化劑量下的EUV輻射。

暴露後，在170℃下在空氣中烘烤經塗佈之晶圓並在2-庚酮中顯影15 s，用含有同一溶劑之洗滌瓶沖洗15 s，接著在N_2下乾燥並在空氣中在150℃下烘烤5 min。依據圖13中之劑量變化量測並繪製各暴露板之殘餘厚度。所提取之抗蝕劑度量值(參見實例5)列於表2中。自圖13觀測到，前驅物溶液中之$MeSn(OtBu)_3$之莫耳%增加時D_g明顯地減少，然而即使在相對較低之D_g值下，對比度仍保持較高。重要地，殘餘厚度<<D_g始終接近零，從而指示在具有最少殘餘物(浮渣)之未經暴露區域中清除抗蝕劑。

表2

莫耳% $MeSn(OtBu)_3$	D_g (mJ/cm^2)	γ 對比度
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

使用勞倫斯伯克利國家實驗室微米暴露工具(其使用13.5 nm波長輻射、偶極子照明及0.3之數值孔徑)將36 nm間距上18 nm線之圖案暴露於類似地經處理晶圓上。用SEM量測線寬(CD)且相對於圖14中之成影劑量繪製。同樣，發現當前驅物溶液中之$MeSn(O^tBu)_3$之莫耳分數增加時達成給定線寬所需之成影劑量強有力地減少。同一晶圓之代表性SEM影像展示於含有a) 20%、b) 40%及c) 60% P-6之前驅物溶液之圖15中。

以上實施例意欲為說明性而非限制性的。額外實施例係在申請專利範圍內。此外，儘管已參考特定實施例描述本發明，但熟習此項技術者將認識到，可在不脫離本發明之精神及範疇之情況下在形式及細節上作出改變。以引用的方式對以上文獻之任何併入為限制性的，以使得並未併入與本文之明確揭示內容相反之標的物。在與組分、元素、成分或其他部分一起描述本文中之特定結構、組合物及/或製程之程度上，除非以其他方式特定地指定，否則在某種程度上，應理解本發明涵蓋特定實施例、包含特定組分、元素、成分、其他部分或其組合之實施例以及主要由可包括並不改變標的物之基本性質之額外特徵之此類特定組分、成分或其他部分或其組合組成之實施例。

【符號說明】

100　經圖案化結構

102　基板

103　薄膜

104	經圖案化塗層材料
110	經縮合區域
112	經縮合區域
114	經縮合區域
116	經縮合區域
118	未經縮合區域
120	未經縮合區域
122	未經縮合區域
130	經圖案化結構
132	開口
134	開口
135	開口
140	經圖案化結構
142	開口
144	開口
146	開口
148	開口

Entegris, EX1004, p. 863

201734025 專利案號：105133028

申請日：105/10/13

IPC分類：*C07F 7/22* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 1/22 (2012.01)
G03F 7/16 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

有機錫氧化物氫氧化物圖案化組合物、前驅物及圖案化

【英文發明名稱】

ORGANOTIN OXIDE HYDROXIDE PATTERNING COMPOSITIONS, PRECURSORS, AND PATTERNING

【中文】

本發明描述基於金屬氧化物氫氧化物化學形成高解析度微影圖案化塗層之有機金屬前驅物。該等前驅物組合物通常包含在適當條件下可易於由水蒸氣或其他OH源組合物水解之配位體。該等有機金屬前驅物通常包含針對錫的輻射敏感有機配位體，其可產生在相對較低輻射劑量下對高解析度圖案化有效，且特別適用於EUV圖案化之塗層。該等前驅物組合物在商業適合條件下可易於處理。利用原位水解或基於蒸氣之沈積的溶液相處理可用以形成該等塗層。

【英文】

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

Entegris, EX1004, p. 864

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.

【指定代表圖】

圖12

【代表圖之符號簡單說明】

無

Entegris, EX1004, p. 865

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種塗層溶液，其包含：

有機溶劑；

由以下式表示之第一有機金屬組合物：式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$，其中$0<z\leq 2$且$0<(z+x)\leq 4$；式$R'_nSnX_{4-n}$，其中n=1或2，或其混合物，其中R及R'獨立地為具有1至31個碳原子之烴基，且X為具有結合至Sn之可水解鍵之配位體或其組合；及

由式MX'_v表示之可水解金屬化合物，其中M為選自元素週期表之第2族至第16族之金屬，v =自2至6之數字，且X'為具有可水解M-X鍵之配位體或其組合。

【第2項】

如請求項1之塗層溶液，其中M為Sn且v = 4。

【第3項】

如請求項2之塗層溶液，其中約2莫耳百分比至約60莫耳百分比之Sn係在該可水解金屬化合物中。

【第4項】

如請求項1之塗層溶液，其具有約0.0025 M至約1.5 M之含錫溶液。

【第5項】

如請求項1之塗層溶液，其中X及X'係獨立地選自由以下各者組成之群：烷基醯胺基或二烷基醯胺基(-NR^1R^2，其中R^1及R^2獨立地為具有1至10個碳原子之烴基或氫)、矽側氧基(-$OSiR^1R^2R^3$，其中R^1、R^2獨立地為具有1至10個碳原子之烴基)、矽烷基醯胺基(-$N(SiR^1_3)(R^2)$，其中R^1及R^2

Entegris, EX1004, p. 866

獨立地為具有1至10個碳原子之烴基)、二矽烷基醯胺基(-$N(SiR^1_3)(SiR^2_3)$，其中R^1及R^2獨立地為具有1至10個碳原子之烴基)、烷基側氧基及芳基側氧基(-OR，其中R為具有1至10個碳原子之烷基或芳基)、疊氮基($-N_3$)、炔基(-C≡CR，其中R為具有1至9個碳原子之烴基)、醯胺基($-NR^1(COR^2)$，其中R^1及R^2獨立地為具有1至7個碳原子之烴基或氫)、脒基($-NR^1C(NR^2)R^3$)，其中R^1及R^2獨立地為具有1至8個碳原子之烴基或氫)、醯亞胺基($-N(COR^1)(COR^2)$，其中R^1及R^2獨立地為具有1至8個碳原子之烴基或氫)或其氟化類似物或其組合。

【第6項】

如請求項1之塗層溶液，其中X及X'獨立地為$-NR^1R^2$或$-OR^3$配位體，其中R^1、R^2及R^3為C1-C10烷基或環烷基或其組合。

【第7項】

如請求項1之塗層溶液，其中R或R'為甲基、乙基、異丙基、正丁基、第二丁基或第三丁基。

【第8項】

如請求項1之塗層溶液，其中該溶劑為醇類、酯類或其混合物。

【第9項】

一種塗層溶液，其包含：

有機溶劑；

相對於總金屬含量至少約10莫耳百分比之第一有機金屬組合物，該第一有機金屬組合物由以下式表示：式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$，其中$0<z\leq 2$且$0<(z+x)\leq 4$；式$R_nSnX_{4-n}$，其中n=1或2，或其混合物，其中R為具有1至31個碳原子之烴基且X為具有可水解Sn-X鍵之配位體

Entegris, EX1004, p. 867

或其組合；及

相對於總金屬含量至少10莫耳百分比之第二有機金屬組合物，該第二有機金屬組合物由式$R'_ySnX'_{4-y}$表示，其中y=1或2，其中R'為不同於R之烴基，且X'為與X相同或不同之具有可水解Sn-X'鍵之配位體或其組合。

【第10項】

如請求項9之塗層溶液，其中R為第三丁基且R'為甲基。

【第11項】

如請求項9之塗層溶液，其中X及X'係獨立地選自由以下各者組成之群：烷基醯胺基或二烷基醯胺基(-NR^1R^2，其中R^1及R^2獨立地為具有1至10個碳原子之烴基或氫)、矽側氧基(-$OSiR^1R^2R^3$，其中R^1、R^2獨立地為具有1至10個碳原子之烴基)、矽烷基醯胺基(-$N(SiR^1_3)(R^2)$，其中R^1及R^2獨立地為具有1至10個碳原子之烴基)、二矽烷基醯胺基(-$N(SiR^1_3)(SiR^2_3)$，其中R^1及R^2獨立地為具有1至10個碳原子之烴基)、烷基側氧基及芳基側氧基(-OR，其中R為具有1至10個碳原子之烷基或芳基)、疊氮基(-N_3)、炔基(-C≡CR，其中R為具有1至9個碳原子之烴基)、醯胺基(-$NR^1(COR^2)$，其中R^1及R^2獨立地為具有1至7個碳原子之烴基或氫)、脒基(-$NR^1C(NR^2)R^3$)，其中R^1及R^2獨立地為具有1至8個碳原子之烴基或氫)、醯亞胺基(-$N(COR^1)(COR^2)$，其中R^1及R^2獨立地為具有1至8個碳原子之烴基或氫)或其氟化類似物或其組合。

【第12項】

如請求項9之塗層溶液，其具有約0.0025 M至約1.5 M之含錫溶液且其中該溶劑為醇類、酯類或其混合物。

Entegris, EX1004, p. 868

【第13項】

一種用於形成可輻射圖案化塗層之方法，該方法包含：

將基板上之前驅物塗層暴露於水，其中該前驅物塗層包含：

第一有機金屬組合物$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$，其中$0<z\leq 2$且$0<(z+x)\leq 4$，或$R'_nSnX_{4-n}$，其中n=1或2，且R及R'獨立地為具有1至31個碳原子之烴基且X為具有可水解Sn-X鍵之配位體或其組合，或其混合物；及

第二有機金屬組合物$R''_ySnX'_{4-y}$，其中y=1或2且R''不同於R'且X'為與X相同或不同之具有可水解Sn-X'鍵之配位體或其組合，或無機組合物ML_v，其中v為$2\leq v\leq 6$，且L為與X及X'相同或不同之具有可水解M-L鍵之配位體，或其組合；

其中該暴露導致該前驅物塗層之水解以形成塗層，該塗層包含$((R\text{及/或}R')_aR''_b)SnO_{(2-((a-b)/2)-(w/2))}(OH)_w$，其中$0<(a+b)\leq 2$且$0<(a+b+w)<4$；或包含y $((R\text{或}R')_aR''_b)SnO_{(2-((a-b)/2)-(w/2))}(OH)_w$ · z $MO_{((m/2)-l/2)}(OH)_l$，其中$0<(a+b)\leq 2$，$0<(a+b+w)<4$，$m=M^{m+}$之形式價態，$0\leq l\leq m$，y/z=(0.05至0.6)，且M=M'或Sn，其中M'為週期表之第2族至第16族之非錫金屬。

【第14項】

如請求項13之方法，其中該暴露步驟包含將該基板加熱至約45℃至約250℃之溫度持續約0.5分鐘至約30分鐘。

【第15項】

如請求項13之方法，其中使用具有約0.0025 M至約1.5 M含錫有機溶劑之溶液來形成該前驅物塗層。

Entegris, EX1004, p. 869

【第16項】

如請求項15之方法，其中旋塗該溶液以形成該前驅物塗層。

【第17項】

如請求項13之方法，其中該第一有機金屬組合物包含R'_nSnX_{4-n}。

【第18項】

如請求項13之方法，其中該無機組合物包含SnL_4。

【第19項】

一種用於形成可輻射圖案化塗層之方法，該可輻射圖案化塗層包含具有金屬陽離子之側氧基-羥基網狀結構，該等金屬陽離子具有伴隨金屬碳鍵及金屬氧鍵之有機配位體，該方法包含

將包含一組合物之第一前驅物蒸氣輸入至經封閉與環境氛圍隔離之沈積腔室中，該組合物由式R_nSnX_{4-n}表示，其中n=1或2，其中R為具有結合至Sn之1至31個碳原子伴隨金屬-碳鍵之有機配位體，n=1或2，且X為具有與Sn之可水解鍵之配位體，及

依序或同時輸入包含能夠在該沈積腔室中之條件下與該第一前驅物蒸氣中之該組合物反應之含氧化合物的第二前驅物蒸氣，以形成具有以下組分之組合物：包含具有一或多個X配位體之反應產物的非揮發性組分及揮發性組分，其中基板經配置有一表面以接納該組合物之該等非揮發性組分。

【第20項】

如請求項19之方法，其中該第二前驅物蒸氣包含水蒸氣。

【第21項】

如請求項19之方法，其中該沈積腔室具有約0.01托至約25托之壓

Entegris, EX1004, p. 870

力。

【第22項】

如請求項19之方法，其中該沈積腔室具有約40℃至約175℃之溫度。

【第23項】

如請求項19之方法，其進一步包括在輸入前驅物蒸氣之各循環之間輸入惰性沖洗氣體之步驟。

【第24項】

如請求項19之方法，其中個別地將第三前驅物輸入至該腔室，該前驅物包含ML_v，其中v為$2\leq v\leq 6$且L為可氧化配位體或具有可水解M-L鍵之配位體或其組合，且M為選自週期表之第2族至第16族之金屬。

【第25項】

一種包含具有一表面之基板及於該表面上之塗層的經塗佈基板，該塗層包含：

由式$y\ (R_zSnO_{(2-(z/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot z\ MO_{((m/2)-l/2)}(OH)_l$表示之有機金屬組合物，其中R為具有1至31個碳原子之烴基或其組合，$0<z\leq 2$，$0<(z+w)\leq 4$，$m=M^{m+}$之形式價態，$0\leq l\leq m$，$y/z=(0.05\text{至}0.6)$，且M=M'或Sn，其中M'為週期表之第2族至第16族之非錫金屬。

【第26項】

一種包含基板及輻射敏感塗層之結構，該輻射敏感塗層包含具有不超過約6.125 mJ/cm^2之成膠凝劑量(D_g)之烷基金屬氧化物氫氧化物。

【第27項】

一種包含基板之結構，該基板沿一表面包含無機半導體層及輻射敏感塗層材料，其中可利用波長為13.5 nm之EUV光以32 nm間距上16 nm線

Entegris, EX1004, p. 871

的圖案來圖案化該輻射塗層材料，以利用約8 mJ/cm^2至約25 mJ/cm^2之劑量及不超過約4 nm之線寬粗糙度達成16 nm之臨界尺寸。

【第28項】

如請求項27之結構，其中該輻射敏感塗層材料具有至少5重量百分比之金屬。

【第29項】

如請求項27之結構，其中該輻射敏感塗層材料具有至少20重量百分比之金屬。

Entegris, EX1004, p. 872

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 $0 paid	1251	1	220	220
Miscellaneous:				
RCE- 1ST REQUEST	1801	1	1360	1360
		Total in USD ($)		**1580**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	41682156
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:	19-JAN-2021
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	16:09:20
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$1580
RAM confirmation Number	E20211IG10188778
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-1st.pdf	30711 e493d6dd66cb651a0859eadd0e025b774de36c14	no	2
Warnings:					
This is not a USPTO supplied RCE SB30 form.					
Information:					
2		AmendmentRCE.pdf	54078 8c78115f3bfd44e3bfa9ac5008f7fcb8b9581a2d	yes	8

Multipart Description/PDF files in .zip description

Document Description	Start	End
Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment	4	8
Claims	2	3
Amendment Submitted/Entered with Filing of CPA/RCE	1	1

Warnings:					
Information:					
3	Oath or Declaration filed	DeclarationUnder37CFR_1-132_Edson.pdf	114528 2cd302c71efe7c65218974abd58ce4828323d291	no	6
Warnings:					
Information:					
4	Extension of Time	ExtensionOfTime-1mo.pdf	21224 bf6f5e1dec7ccb1ba0338f9a1de4fe7849fac92b	no	1
Warnings:					
Information:					

5	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	IDS_Form_SB_08a-signed.pdf	1035317 12b15115bdd89d1aa26744bb88433a9d2a7a34db	no	4
Warnings:					
Information:					
6	Foreign Reference	JP2010-094583A_EAO.pdf	3449808 514b8646a9c5c357fb5ce6ba7e1cdde7c3542853	no	38
Warnings:					
Information:					
7	Foreign Reference	TW2016-31377A_EAO.pdf	12039988 8ca6a4faae11fec4ad591d113de8cc5e73283d21	no	81
Warnings:					
Information:					
8	Foreign Reference	TW2017-34025A_EAO.pdf	9902590 47b1fe57f7cba195f885c02bf8c4387180c9afb1	no	72
Warnings:					
Information:					
9	Other Reference-Patent/App/Search documents	KR_PrelimRejection_12-24-20_trans.pdf	2008748 8f118d27c1da7f3627e06e163e33cd8671dd3d4c	no	11
Warnings:					
Information:					
10	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	32993 d3179253aad8209c8be0037df8ea4e1699d2011f	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	28689985		

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.

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, 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 – 1 mo.

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	11	- 20	= 0	~~x 50~~	~~$~~		**x 100**	**$0**
Indep.	1	- 3	= 0	~~x 240~~	~~$~~		**x 480**	**$0**
RCE fee				~~+ 680~~	~~$~~		**+ 1360**	**$1360**
Ext of Time			= 1	~~+ 110~~	~~$~~		**+ 220**	**$220**
Mult. Dep.			= 0	~~[+ 430]~~	~~$~~		**[+ 860]**	**$0**
				~~TOTAL~~	$	OR	**TOTAL**	**$1580.00**

[ ] 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. [ ] Applicants 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 **$1580.00** (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.

January 19, 2021 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

Entegris, EX1004, p. 887

REMARKS

Claims 1-11 are pending. Claims 1, 6, and 11 are amended. Claims 12-16 are cancelled as the subject matter has been filed in a continuation application. In particular, claims 1, 6, and 11 are amended to clarify the scope of the claimed invention. Claim 1 is amended to specify in the preamble that the claimed composition is a high purity liquid composition. The specification supports the amendment of claim 1, for example, at page 1, line 5; page 13, line 5; and page 17, line 25. Claim 1 is further amended to specify no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity relative to the total tin amount. The specification supports the amendment of claim 1, for example, at Examples 4-7, including standard ^{119}Sn NMR analyses shown in Figs. 8, 10, 13, and 15, respectively. Claim 6 is amended to specify that the composition comprises essentially no dialkytin compounds as measured with an approximate 0.1% detection limit. The specification supports the amendment of claim 6, for example, at Examples 4-7, including standard ^{119}Sn NMR analyses shown in Figs. 8, 10, 13, and 15, respectively. Claim 11 is amended to specify no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity relative to the total tin amount. The specification supports the amendment of claim 11, for example, at Example 7, including standard ^{119}Sn NMR analysis shown in Fig. 10. Further support for the amendments of claims 1, 6, and 11 is provided by the attached declaration. At paragraph 6 on page 2 of the Declaration, one of the inventors of the instant application explains that the detection limit of the standard ^{119}Sn NMR analyses was approximately 0.1 mole%. No new matter is introduced.

Phone Interview Summary

Applicant thanks the Examiner for the courtesy extended to their undersigned representatives in the telephone interview of October 6, 2020. The discussion focused on the interpretation of the instant claims as well as the teachings of the Bernhardt reference. Applicant's representatives proposed submitting a declaration to more fully address the Examiner's concerns regarding the claimed purity. The Examiner encouraged this approach.

Regarding the Response to Arguments

The Examiner is thanked for advancing prosecution by providing a detailed response to Applicant's previous arguments on pages 6 and 7 of the Office Action.

Entegris, EX1004, p. 888

The Examiner notes on page 7 that the instant claims are drawn to a composition and not a method of making the monoalkyltin trialkoxide. In reply, Applicant notes 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 the purity of the composition and is thus relevant to the present arguments and instant claims.

The Examiner states on page 7 that "[a] coating composition comprising a solvent and one monoalkyltin triethoxide compound satisfies the limitations of the instant claims, this would be 100% of the tin components in the composition." Respectfully, the absence of any disclosure of the purity of a compound or the purity of a composition comprising the compound most certainly does not suggest to one of ordinary skill in the art a 100% pure compound or composition. Rather, in the absence of a claim of a high purity, which may include at a specified purity level, one of ordinary skill in the chemical arts would reasonably expect side reactions that lead to side-products. One would also reasonably expect other impurities to be present as well. The instant claims are directed to one type of impurity: dialkyl compounds.

Provisional Rejection for Obviousness-Type Double Patenting Over U.S. Patent Application 16/446,732

The Examiner provisionally rejected claims 1-9 under nonstatutory obviousness-type double patenting as being unpatentable over claims 14-21 of co-pending U.S. patent application number 16/446,732 (hereinafter "the '732 application"). Claims 2-9 depend from claim 1.

The provisional rejection states that although the claims at issue are not identical, they are not patentably distinct from each other because the '732 application "claims a solution comprising 0.004-1M a [sic] monoalkyl tin trialkoxide and alcohol". Respectfully, it appears that the scope of the '732 claims is not accurately stated in the Office Action. Claims 14-21 of the '732 application are directed to a **solution** with a **tin concentration** from about 0.004 to about 1.0 M. In the Response to Arguments, the Examiner argues that the '732 application satisfies the formula in the instant claims by virtue of reciting "a first monoalkyl tin trialkoxide." In order to clarify the scope of the presently claimed invention, claim 1 is amended in the preamble to recite a high purity liquid composition and also amended at line 4 to specify that the presence of dialkytin compounds is regarded as an impurity. Thus, amended claim 1 recites a **high purity liquid** composition in which

Entegris, EX1004, p. 889

the concentration of **dialkytin compounds as an impurity** is no more than 0.5 mole% of the total tin amount. Claims 14-21 of the '732 application do not claim a high purity liquid composition having a percent range of dialkytin compounds as an impurity, as presently claimed. Applicant asserts that instant claims 1-9 and the '732 claims 14-21 are patentably distinct from one another. Respectfully, there would seem to be no basis for this provisional rejection. Applicant respectfully requests withdrawal of the provisional rejection of claims 1-9 under nonstatutory obviousness-type double patenting as being unpatentable over the '732 application.

Rejection under 35 U.S.C. § 102(a)(1) Over Bernhardt

The Examiner rejected claims 1, 3, 6-7, and 9-10 under 35 U.S.C. 102(a)(1) as being anticipated by Bernhardt (DE 3109309, hereinafter "Bernhardt"). Claims 3, 6-7, and 9-10 depend from claim 1. A *prima facie* case of anticipation has not been established. Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection.

As an initial matter, Applicant incorporates by reference the arguments in the Response filed on May 29, 2020.

Instant claim 1 is directed to a high purity monoalkyltin trialkoxide and a high purity monoalkyl tin triamide. These high purity monoalkyltin compounds have no more than 0.5 mole% dialkytin compounds relative to the total tin amount. As discussed below, Bernhardt does not teach or suggest monoalkyltin compounds having the claimed purity with respect to dialkyl compounds.

The Examiner asserts on page 4 of the Office Action that Bernhardt teaches "a composition comprising **no** dialkyltin compounds" (emphasis added). Applicant asserts that there is no basis for this assertion within Bernhardt.

To more fully address the Examiner's concerns regarding the novelty of the claimed purity with respect to dialkyl impurities, the Applicant files a Declaration under 37 C.F.R. § 1.132 signed by inventor Joseph Edson. The Declaration presents results of in-house experiments that followed the method of Hänsggen (HÄNSSGEN ET AL., "Synthesis of the First Mono-t-butyltin Element Connections", Organometallic Chemistry, 293:191-195 (1985)) since this reaction was considered to be the state of the art at the time of filing of the instant application.

The inventor's experiments considered the reaction of tBuLi with $Sn(NEt_2)_4$ in diethyl ether. The reaction product was purified using standard fractional distillation, as described by

Hänsggen, to selectively isolate the major product, $tBuSn(NEt_2)_3$. The post-distillation product was subjected to ^{119}Sn NMR analysis. The post-distillation product had an average of approximately 2% dialkyltin triamide, $tBu_2Sn(NEt_2)_2$.

Instant claim 1 as amended specifies no more than 0.5 mole% dialkyltin impurity. As the Declaration 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.

In summary, Applicant asserts that Bernhardt does not teach or suggest the high purity liquid composition having no more than 0.5 mole% dialkytin compounds as an impurity relative to the total tin amount. As previous explained, Bernhardt does not teach monoalkyltin triamide compounds. Thus, Bernhardt fails to teach or suggest the claimed feature of no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity for a composition with either a monoalkytin trialkoxide compound or a monoalkyl tin triamide compound. As Bernhardt does not teach all of the features of claim 1, a *prima facie* case of anticipation has not been established. Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection of claims 1, 3, 6-7, and 9-10 under 35 U.S.C. § 102 as anticipated by Bernhardt. While Applicant does not acquiesce in the assertions regarding the dependent claims, these issues are not discussed further in view of the discussion of claim 1 that makes the issue of dependent claims presently moot.

Rejection under 35 U.S.C. § 103 Over Bernhardt

The Examiner rejected claims 2, 4-5, and 8 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt as applied to claims 1, 3, 6-7, and 9-10 above. Claims 2, 4-5, and 8 depend from claim 1. A *prima facie* case of obviousness has not been established and, as such, Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection.

Based on the arguments directed to claim 1 above, Applicant asserts that Bernhardt does not render the claimed invention *prima facie* obvious.

Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection of claims 2, 4-5, and 8 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt as applied to claims 1, 3, 6-7, and 9-10 above.

Entegris, EX1004, p. 891

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

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 [[4]]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 ~~more than about 1 mole%~~ dialkyltin compounds as measured with an approximate 0.1% detection limit.

Entegris, EX1004, p. 893

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. (Original) The composition of claim 1 wherein the composition comprises a monoalkyl tin triamide.

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 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 [[4]]0.5 mole% dialkyltin compounds as an impurity relative to the total amount of tin.

12-16. (Cancelled)

Entegris, EX1004, p. 894

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 RCE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

INTRODUCTORY COMMENTS

In response to the Final Office Action of September 18, 2020, 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.

January 19, 2021 /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

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 Principal Chemist 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 that is asserted to disclose the monoalkyltin compounds as presently claimed.

5. The present claim 1 is directed to a high purity monoalkyltin trialkoxide and a high purity monoalkyltin triamide. These high purity monoalkyltin compounds have no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds relative to the total tin amount.

6. The present claim 6 is directed to high purity monoalkyltin trialkoxide and high purity monoalkyltin triamide compounds. These high purity monoalkyltin compounds have no dialkyltin compounds within a 0.1 mole% detection limit, which in the Examples was the measurement limits of standard ^{119}Sn NMR analysis.

7. The present claim 11 is directed to high purity monoalkyltin trialkoxide compounds having no more than 0.5 mole% dialkyltin compounds relative to the total tin amount.

8. In-house experiments following the method of Hänssgen (HÄNSSGEN ET AL., "Synthesis of the First Mono-t-butyltin Element Connections", Organometallic Chemistry, 293:191-195 (1985)) were conducted under my direction. The experiments considered the reaction of tBuLi with $Sn(NEt_2)_4$ in diethyl ether. The reaction product was purified using standard fractional distillation, as described by Hänssgen, to selectively isolate the major product, $tBuSn(NEt_2)_3$. The post-distillation product was subjected to ^{119}Sn NMR analysis. The post-distillation product had an average of approximately 2% dialkyltin triamide, $tBu_2Sn(NEt_2)_2$.

9. To the best of my knowledge, 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.

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

Entegris, EX1004, p. 897

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: 1/19/21

Joseph B. Edson, Ph.D.

Entegris, EX1004, p. 898

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

2017-2020 **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.

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 December 18, 2020 to January 18, 2021) within which to respond to the Final Office Action dated September 18, 2020 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.

January 19, 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	01/19/2021	CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	* 11	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".	/PAMELA V THERATT/
*** 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 10/09/2020

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
10/09/2020	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 (FITF) Status** Yes

All participants (applicant, applicants representative, PTO personnel):

(1) TANISHA DIGGS.

(2) DIANE BENNETT.

(3) PETER DARDI.

(4) _____.

Date of Interview: 06 October 2020.

Type: ☑ Telephonic ☐ Video Conference
☐ Personal [copy given to: ☐ applicant ☐ applicant's representative]

Exhibit shown or demonstration conducted: ☐ Yes ☑ No.
If Yes, brief description: _____.

Issues Discussed ☐101 ☐112 ☑102 ☑103 ☐Others
(For each of the checked box(es) above, please describe below the issue and detailed description of the discussion)

Claim(s) discussed: 1.

Identification of prior art discussed: Bernhardt.

Substance of Interview
(For each issue discussed, provide a detailed description and indicate if agreement was reached. Some topics may include: identification or clarification of a reference or a portion thereof, claim interpretation, proposed amendments, arguments of any applied references etc...)

The Examiner and Applicant discussed the instant claims and the Bernhardt reference. Applicant's discussed their invention has a higher purity than the Bernhardt reference. Applicant is considering filing a declaration to provide evidence of the difference in purity compared to Bernhardt.

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.

☐ Attachment

/TANISHA DIGGS/ Primary Examiner, Art Unit 1761	

Summary of Record of Interview Requirements

Manual of Patent Examining Procedure (MPEP), Section 713.04, Substance of Interview Must be Made of Record
A complete written statement as to the substance of any face-to-face, video conference, or telephone interview with regard to an application must be made of record in the application whether or not an agreement with the examiner was reached at the interview.

Title 37 Code of Federal Regulations (CFR) 1.133 Interviews
Paragraph (b)

In every instance where reconsideration is requested in view of an interview with an examiner, a complete written statement of the reasons presented at the interview as warranting favorable action must be filed by the applicant. An interview does not remove the necessity for reply to Office action as specified in §§ 1.111, 1.135. (35 U.S.C. 132)

37 CFR §1.2 Business to be transacted in writing.
All business with the Patent or Trademark Office should be transacted in writing. The personal attendance of applicants or their attorneys or agents at the Patent and Trademark Office is unnecessary. The action of the Patent and Trademark Office will be based exclusively on the written record in the Office. No attention will be paid to any alleged oral promise, stipulation, or understanding in relation to which there is disagreement or doubt.

The action of the Patent and Trademark Office cannot be based exclusively on the written record in the Office if that record is itself incomplete through the failure to record the substance of interviews.

It is the responsibility of the applicant or the attorney or agent to make the substance of an interview of record in the application file, unless the examiner indicates he or she will do so. It is the examiners responsibility to see that such a record is made and to correct material inaccuracies which bear directly on the question of patentability.

Examiners must complete an Interview Summary Form for each interview held where a matter of substance has been discussed during the interview by checking the appropriate boxes and filling in the blanks. Discussions regarding only procedural matters, directed solely to restriction requirements for which interview recordation is otherwise provided for in Section 812.01 of the Manual of Patent Examining Procedure, or pointing out typographical errors or unreadable script in Office actions or the like, are excluded from the interview recordation procedures below. Where the substance of an interview is completely recorded in an Examiners Amendment, no separate Interview Summary Record is required.

The Interview Summary Form shall be given an appropriate Paper No., placed in the right hand portion of the file, and listed on the "Contents" section of the file wrapper. In a personal interview, a duplicate of the Form is given to the applicant (or attorney or agent) at the conclusion of the interview. In the case of a telephone or video-conference interview, the copy is mailed to the applicants correspondence address either with or prior to the next official communication. If additional correspondence from the examiner is not likely before an allowance or if other circumstances dictate, the Form should be mailed promptly after the interview rather than with the next official communication.

The Form provides for recordation of the following information:
- Application Number (Series Code and Serial Number)
- Name of applicant
- Name of examiner
- Date of interview
- Type of interview (telephonic, video-conference, or personal)
- Name of participant(s) (applicant, attorney or agent, examiner, other PTO personnel, etc.)
- An indication whether or not an exhibit was shown or a demonstration conducted
- An identification of the specific prior art discussed
- An indication whether an agreement was reached and if so, a description of the general nature of the agreement (may be by attachment of a copy of amendments or claims agreed as being allowable). Note: Agreement as to allowability is tentative and does not restrict further action by the examiner to the contrary.
- The signature of the examiner who conducted the interview (if Form is not an attachment to a signed Office action)

It is desirable that the examiner orally remind the applicant of his or her obligation to record the substance of the interview of each case. It should be noted, however, that the Interview Summary Form will not normally be considered a complete and proper recordation of the interview unless it includes, or is supplemented by the applicant or the examiner to include, all of the applicable items required below concerning the substance of the interview.

A complete and proper recordation of the substance of any interview should include at least the following applicable items:
1) A brief description of the nature of any exhibit shown or any demonstration conducted,-
2) an identification of the claims discussed,
3) an identification of the specific prior art discussed,
4) an identification of the principal proposed amendments of a substantive nature discussed, unless these are already described on the Interview Summary Form completed by the Examiner,
5) a brief identification of the general thrust of the principal arguments presented to the examiner,
   (The identification of arguments need not be lengthy or elaborate. A verbatim or highly detailed description of the arguments is not required. The identification of the arguments is sufficient if the general nature or thrust of the principal arguments made to the examiner can be understood in the context of the application file. Of course, the applicant may desire to emphasize and fully describe those arguments which he or she feels were or might be persuasive to the examiner.)
6) a general indication of any other pertinent matters discussed, and
7) if appropriate, the general results or outcome of the interview unless already described in the Interview Summary Form completed by the examiner.

Examiners are expected to carefully review the applicants record of the substance of an interview. If the record is not complete and accurate, the examiner will give the applicant an extendable one month time period to correct the record.

Examiner to Check for Accuracy

If the claims are allowable for other reasons of record, the examiner should send a letter setting forth the examiners version of the statement attributed to him or her. If the record is complete and accurate, the examiner should place the indication, Interview Record OK on the paper recording the substance of the interview along with the date and the examiners initials.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

USPTO Automated Interview Request (AIR)

Sep 30 2020

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 7154104396

Proposed Time of Interview:
10-6-2020 1:00 PM ET

Alternative Proposed Time(s) of Interview:
10-7-2020 11:00 AM ET

Alternative Proposed Time(s) of Interview:
10-7-2020 1:00 PM ET

Prefered Interview Type:
Telephonic

I am the applicant or applicant's representative for this application.

Topic for Discussion:
Claimed purity levels in light of the cited references. We are considering an RCE. Note that my colleague Peter Dardi will be joining me on the call. We have general availability for the next two weeks, so feel free to suggest alternative days/times. Thank you..

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 09/18/2020

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
09/18/2020	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 _____.

☐ 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) 1-16 is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) 11-16 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 5/29/20.

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 May 29, 2020.

3. Claims 1-16 are pending. Claims 11-16 are withdrawn.

4. Claims 1-9 stand rejected provisionally on the ground of nonstatutory double patenting.

5. Claims 1, 3, 6-7, 9-10 stand rejected under 35 U.S.C. 102(a)(1) as being anticipated by Bernhardt.

6. Claims 2, 4-5, 8 stand rejected under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt.

Double Patenting

7. 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 §§ 706.02(l)(1) - 706.02(l)(3) 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.

8. Claims 1-9 are provisionally rejected on the ground of nonstatutory double patenting as being unpatentable over claims 14-21 of copending Application No. 16/446,732 (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. 16/446,732 claims a solution comprising 0.004-1M a monoalkyl tin trialkoxide and alcohol.

This is a provisional nonstatutory double patenting rejection because the patentably indistinct claims have not in fact been patented.

Claim Rejections - 35 USC § 102

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, 3, 6-7, 9-10 are rejected under 35 U.S.C. 102(a)(1) as being anticipated by Bernhardt (DE 3109309).

11. Regarding claims 1, 3, 6-7, 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 (which satisfies a composition comprising no dialkyltin compounds) (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 (which satisfies a composition comprising no dialkyltin compounds) (Pg. 11, Claims 1 & 4). Bernhardt further teaches $C_4H_9Sn(OEt)_3$ (Pg. 13).

12. Bernhardt teaches the limitations of the instant claims. Hence, Bernhardt anticipates the claims.

Claim Rejections - 35 USC § 103

13. The text of those sections of Title 35, U.S. Code not included in this action can be found in a prior Office action.

14. Claims 2, 4-5, 8 are rejected under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt (DE 3109309) as applied to claims 1, 3, 6-7, 9-10 above.

15. Regarding claims 2, 4-5, 8, Bernhardt teaches the features above. However, Bernhardt fails to specifically disclose a branched alkyl group and the amount of the compound in the solvent.

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).

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 Arguments

16. Applicant's arguments filed May 29, 2020 have been fully considered but they are not persuasive.

With respect to the obviousness type double patenting rejection, Applicant argues that 16/446,732 claims a solution with a tin concentration and doesn't recite dialkyltin compounds with no more than 4mole%. The Examiner respectfully disagrees with the above argument because although the claims recite a tin concentation from about 0.004M to about 1.0M, the claim also recites a first monoalkyl tin trialkoxide ($RSn(OR')_3$), which satisfies the formula in the instant claims. Moreover, with regard to the instant claim limitation "no more than 4 mole% dialkyl tin compounds relative to the total tin amount"; this limitation includes 0% of dialkyl tin compounds; hence, is not required. Claims 16/446,732 having a solution comprising a first monoalkyl tin trialkoxide satisfies the instant claims.

With respect to the anticipation rejection over Bernhardt, Applicant argues that Bernhardt fails to teach or suggest a composition comprising no more than 4mole% dialkyl tin. Applicant further agues there is no teaching with regard to the level of purity of the reagents used in synthesizing the monoalkyl tin triethoxide products. The Applicant also argues that reactions disclosed by Bernhardt are not conducive to the synthesis of highly monoalkyltin trialkoxide products. The Examiner respectfully disagrees with the above argument because the instant claims are drawn to the composition and not the method of making monoalkyl tin trialkoxide. Applicant elected the composition claims and not the method of making the compound. Furthermore, the claims recite "no more than 4mole% dialkyltin compounds relative to the total tin amount"; this includes 0 mole%. "A moisture content of not more than

70% by weight" reads on dry material, *Ex parte Khusid,* 174 USPQ 59 (Bd. App. 1971), see also MPEP 2173.05(c). Bernhardt et al claims a coating composition comprising a tin compound that is a dialkyl tin diethoxide or a monoalkyl tin triethoxide (Claims 1 and 8). Bernhardt et al further teaches selecting one organotin compound to provide in the coating composition (Col. 11, Line 36-Col. 12, Line 8). A coating composition comprising a solvent and one monoalkyltin triethoxide compound satisfies the limitations of the instant claims, this would be 100% of the tin components in the composition. Nonetheless, Bernhardt et al does teach the method of making the tin compounds and specifically recites separating products by distillation.

Conclusion

THIS ACTION IS MADE FINAL. 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 mailing 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 on Monday-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, Harold Pyon can be reached on (571) 272-1498. 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
September 14, 2020

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						
	1	÷	✓	✓						
	2	÷	✓	✓						
	3	÷	✓	✓						
	4	÷	✓	✓						
	5	÷	✓	✓						
	6	÷	✓	✓						
	7	÷	✓	✓						
	8	÷	✓	✓						
	9	÷	✓	✓						
	10	÷	✓	✓						
	11	÷	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

Interference Search			
US Class/CPC Symbol	US Subclass/CPC Group	Date	Examiner

Entegris, EX1004, p. 918

EAST Search History

EAST Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
L1	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
L2	26	monoalkyl with tin with ($4alkoxide or $4ethoxide or $4methoxide or $4butoxide)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/09/14 13:07
S1	30	"950286".ap.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 10:53
S2	3	"20160116839".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 13:43
S3	2	WO-2019023797-$.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

EAST Search History (Interference)

<This search history is empty>

9/14/2020 1:08:31 PM
C:\Users\tdiggs1\Documents\EAST\Workspaces\15950286.wsp

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	5980978	A	1999-11-09	Jones et al.	
	2	7321048	B2	2008-01-22	Shenai-Katkhate et al.	
	3	7842828	B2	2010-11-30	Bijanto et al.	
	4	8278470	B2	2012-10-02	Yanagihara et al.	
	5	10228618	A1	2019-03-12	Meyers 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	20040211941	A1	2004-10-28	Miyoshi	

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

	2	20120223418	A1	2012-09-06	Stowers et al.	
	3	20140087066	A1	2014-03-27	Wang et al.	
	4	20170334935	A1	2017-11-23	Pieper 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	2012-099253	WO	A1	2012-07-26	Nissan Chemical Industries, Ltd.	English Abstract Only	
	2	2017-163922	WO	A1	2017-09-28	FujiFilm Corporation	English Abstract Only	
	3	2019-023797	WO	A1	2019-02-07	Seastar Chemicals Inc.		

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	WILLIAMS ET AL., "Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants," J. Organic Chemistry 2010, 75 (24), 8351-8354.	

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

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

EXAMINER SIGNATURE			
Examiner Signature	/TANISHA DIGGS/	Date Considered	09/14/2020

*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/

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	5980978	A	1999-11-09	Jones et al.	
	2	7321048	B2	2008-01-22	Shenai-Katkhate et al.	
	3	7842828	B2	2010-11-30	Bijanto et al.	
	4	8278470	B2	2012-10-02	Yanagihara et al.	
	5	10228618	A1	2019-03-12	Meyers 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	20040211941	A1	2004-10-28	Miyoshi	

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

	2	20120223418	A1	2012-09-06	Stowers et al.	
	3	20140087066	A1	2014-03-27	Wang et al.	
	4	20170334935	A1	2017-11-23	Pieper 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	2012-099253	WO	A1	2012-07-26	Nissan Chemical Industries, Ltd.	English Abstract Only	
	2	2017-163922	WO	A1	2017-09-28	FujiFilm Corporation	English Abstract Only	
	3	2019-023797	WO	A1	2019-02-07	Seastar Chemicals Inc.		

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	WILLIAMS ET AL., "Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants," J. Organic Chemistry 2010, 75 (24), 8351-8354.	

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

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

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)	2020-05-29
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.

(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
2012 年 7 月 26 日(26.07.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/099253 A1

(51) 国際特許分類:
G06F 3/041 (2006.01) *C09D 185/00* (2006.01)
C09D 183/00 (2006.01) *G06F 3/044* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051251

(22) 国際出願日: 2012 年 1 月 20 日(20.01.2012)

(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 2011-010164 2011 年 1 月 20 日(20.01.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 江口 和輝 (EGUCHI, Kazuki) [JP/JP]; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 村梶 慶太 (MURAKAJI, Keita) [JP/JP]; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 元山 賢一 (MOTOYAMA, Kenichi) [JP/JP]; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地 ＳＩＡ神田スクエア４階 Tokyo (JP).

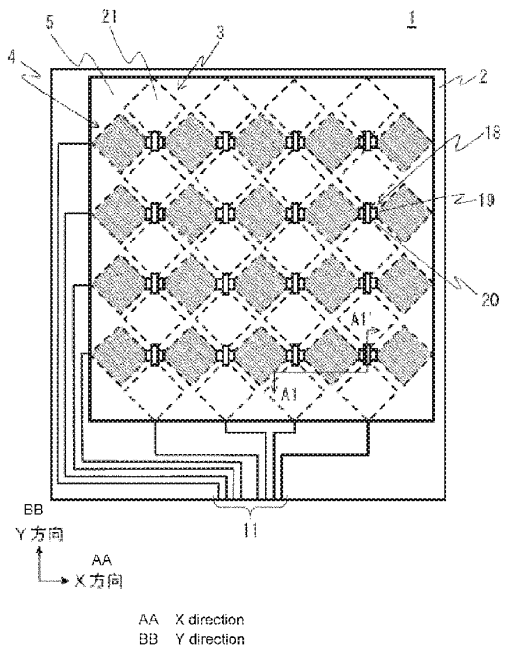
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

[続葉有]

(54) Title: COATING COMPOSITION FOR TOUCH PANELS, COATING FILM, AND TOUCH PANEL

(54) 発明の名称 : タッチパネル用コーティング組成物、コート膜およびタッチパネル

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a coating composition which is capable of forming a coating film that has high reliability and controlled refractive index; a coating film which is formed from the composition; and a touch panel which has the coating film on an electrode. A coating composition for touch panels, which is characterized by containing: a first metal alkoxide that is represented by general formula (I); a second metal alkoxide that is represented by general formula (II); a metal salt that is represented by general formula (III); an organic solvent; water; and a precipitation inhibitor. $M^1(OR^1)_n$ (I) $R^2{}_mM^2(OR^3)_{m-1}$ (II) $M^3(X)_k$ (III)

(57) 要約: 高い信頼性、屈折率の制御されたコート膜を形成できるコーティング組成物、該組成物から形成されるコート膜、該コート膜を電極上に有するタッチパネルを提供する。 下記一般式（Ｉ）で示される第１の金属アルコキシドと、下記一般式（ＩＩ）で示される第２の金属アルコキシドと、下記一般式（ＩＩＩ）で示される金属塩と、有機溶媒と、水と、析出防止剤と、を含有することを特徴とするタッチパネル用コーティング組成物。 $M^1(OR^1)_n$ （Ｉ） $R^2{}_mM^2(OR^3)_{m-1}$ （ＩＩ） $M^3(X)_k$ （ＩＩＩ）

WO 2012/099253 A1

(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

--- 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明 細 書

発明の名称 :

タッチパネル用コーティング組成物、コート膜およびタッチパネル

技術分野

[0001] 本発明は、タッチパネル用コーティング組成物、そのコーティング組成物から形成されたコート膜、およびそのコート膜を有するタッチパネルに関する。

背景技術

[0002] 従来から、ガラス、セラミック、金属、プラスチック等の基材表面に、種々の目的で無機被膜を形成することが行なわれている。基材表面に無機被膜を形成させることで、基材に電気的特性、光学的特性、化学的特性、機械的特性などを付与することが可能となる。したがって、これらの無機被膜は、導電膜、絶縁膜、光線の選択透過または吸収膜、アルカリ溶出防止膜、耐薬品膜、ハードコート膜などとして実用化されている。

[0003] このような無機被膜を形成させる方法としては、ＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）、ＰＶＤ（Physical Vapor Deposition）、スパッタリングなどの気相法、またはアルコキシド化合物などを用いた液相法が挙げられる。

[0004] 一般に、気相法は、真空蒸着装置のような高価で大規模な装置が必要となる。また、成膜可能な基材の大きさや形状が制限されるという問題もある。一方、アルコキシド化合物などを用いた液相法としては、いわゆるゾルーゲル法が知られている。この方法は、大面積への塗布や、パターニングへの対応が可能であるなどの利点を有する。このため、液相法による無機被膜は、電子デバイスにおけるコート膜として盛んに用いられるようになっている（例えば、特許文献１参照。）。特に、最近では、タッチパネルへの適用が検討されている。

[0005] 近年、スマートフォンの普及とともに、携帯電話の表示画面が大型化して

いる。このため、ディスプレイの表示を利用した入力操作が可能なタッチパネルの開発が盛んに行われている。タッチパネルによれば、押下げ式のスイッチなどの入力手段が不要となるので、表示画面の大型化が図れる。

[0006] タッチパネルは、指やペンなどが触れた操作領域の接触位置を検出する。この機能を利用して、タッチパネルは入力装置として用いられる。接触位置の検出方式には、抵抗膜方式や静電容量方式などがある。抵抗膜方式は、対向する２枚の基板を用いるのに対して、静電容量方式では、使用する基板を１枚にすることができる。このため、静電容量方式によれば、薄型のタッチパネルを構成することができ、携帯機器などに好適であることから、近年盛んに開発が進められている。

[0007] 特許文献２には、静電容量方式のタッチパネルが開示されている。このタッチパネルでは、透明基板の一方の面に、Ｘ方向の座標を検出するための第１の透明電極と、Ｙ方向の座標を検出するための第２の透明電極とを配置し、それぞれの交差部分に層間絶縁膜を介在させて導通しないようにしている。

[0008] タッチパネルは、液晶表示装置などの表示装置に組み込まれ、タッチ位置を検出可能なタッチパネル機能付き表示装置として使用される。タッチパネルを操作する者は、タッチパネルを通して表示装置を視認するため、透明電極には、光の透過特性に優れた部材が使用される。例えば、ＩＴＯ（Indium Tin Oxide）などの無機材料が使用されている。また、層間絶縁膜としては、パターニングが可能で、絶縁性のアクリル材料などが用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本特許第２８８１８４７号公報

特許文献2：日本特開２０１０－２８１１５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記したようなタッチパネルは、操作領域に指やペン先が実際に接触して押されることなどもあるため、強度と高い信頼性が求められる。そのため、層間絶縁膜を介して重畳する第１および第２の電極の上に保護膜を設ける検討がなされている。

[0011] 保護膜としては、パターニング可能なアクリル材料が用いられている。しかしながら、アクリル材料は、有機材料であるため、保護膜としての硬度が十分ではない。また、透明電極にＩＴＯなどを用いた場合には、ＩＴＯに対する密着性が弱く、タッチパネルの信頼性を低下させる一因となる。さらに、アクリル材料は、フレキソ印刷などの印刷技術を利用した膜形成が困難である。そのため、膜形成にあたって、工程が複雑なフォトリソグラフィ技術の利用が必要となる。

[0012] こうしたことから、保護膜として、アクリル膜の代わりに無機材料を成分とするコート膜の検討がなされている。無機材料を成分とする膜の場合、一般に硬度が高く、タッチパネルのコート膜として高い信頼性が期待できる。このため、無機材料を成分とするコート膜に対し、印刷技術を利用した膜形成が可能であることと、上記したアクリル材料などの有機材料の層間絶縁膜と高い密着性を示すことが求められている。

[0013] また、静電容量方式のタッチパネルにおいては、ＩＴＯなどの透明電極が形成された領域と、透明電極の形成されていない領域とで、反射率に違いが生じる。これによって、透明電極のパターンが視認され、表示性を低下させるという問題があった。

[0014] 上述のように、従来のタッチパネルでは、透明電極上の保護膜材料としてアクリル膜が用いられてきた。しかし、この場合、アクリル膜の屈折率特性については何ら考慮されていない。そのため、アクリル膜に透明電極パターンを目立たなくする効果は期待できない。したがって、アクリル膜に代えて無機材料を成分とするコート膜を用いる場合、このコート膜は、透明電極パターンを目立たなくするものであることが好ましい。具体的には、屈折率が考慮されたコート膜を用いることが好ましい。

[0015] 本発明は、こうした点に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、タッチパネルに適用されて、高い信頼性を実現できる、屈折率の制御されたコート膜、およびそうしたコート膜を形成できるコーティング組成物を提供することにある。

[0016] また、本発明の別の目的は、屈折率が制御され、高い信頼性を実現できるコート膜を電極上に有するタッチパネルを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明は、上記の目的を達成するためのものであり、下記を要旨とする。

1．下記一般式（Ｉ）で示される第１の金属アルコキシドと、下記一般式（ＩＩ）で示される第２の金属アルコキシドと、下記一般式（ＩＩＩ）で示される金属塩と、有機溶媒と、水と、析出防止剤と、を含有することを特徴とするタッチパネル用コーティング組成物。

$M^1(OR^1)_n$ （Ｉ）

（式中、M^1は、珪素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、タンタル（Ｔａ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ホウ素（Ｂ）、アルミニウム（Ａｌ）、マグネシウム（Ｍｇ）および亜鉛（Ｚｎ）よりなる群から選択された少なくとも１の金属を表し、R^1は、炭素数１～５のアルキル基またはアセトキシ基を表し、ｎは、M^1の価数２～５を表す。）

$R^2_l M^2(OR^3)_{m-l}$ （ＩＩ）

（式中、M^1は、珪素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、タンタル（Ｔａ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ホウ素（Ｂ）、アルミニウム（Ａｌ）、マグネシウム（Ｍｇ）および亜鉛（Ｚｎ）よりなる群から選択された少なくとも１の金属を表す。R^2は、水素原子またはフッ素原子で置換されてもよく、且つ、ハロゲン原子、ビニル基、グリシドキシ基、メルカプト基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、イオシアネート基、アミノ基またはウレイド基で置換されていてもよく、且つ、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基を表す。R^3は、炭素数１～５のアルキル基を表す。ｍは、M^2の価数２～５を表し、ｌは、ｍの価数が３の場合１または２であり、ｍの価数が４の場

合１～３であり、ｍの価数が５の場合１～４である。）

$M^3(X)_k$ （ＩＩＩ）

（式中、M^3は、アルミニウム（Ａｌ）、インジウム（Ｉｎ）、亜鉛（Ｚｎ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ビスマス（Ｂｉ）、ランタン（Ｌａ）、タンタル（Ｔａ）、イットリウム（Ｙ）およびセリウム（Ｃｅ）よりなる群から選択された少なくとも１の金属を表し、Ｘは、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、蓚酸、スファミン酸、スルホン酸、アセト酢酸若しくはアセチルアセトナートの残基、またはこれらの塩基性塩を表し、ｋは、M^3の価数を表す。）

２．第２の金属アルコキシドの含有量は、第１の金属アルコキシドと第２の金属アルコキシドとを合わせた全金属アルコキシドに対して、１５モル％以上である、上記１に記載のタッチパネル用コーティング組成物。

[0018] ３．析出防止剤は、Ｎ－メチル－ピロリドン、エチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールおよびこれらの誘導体よりなる群から選択された少なくとも１種以上の物質である、上記１または２に記載のタッチパネル用コーティング組成物。

[0019] ４．金属塩の金属原子（M^3）と、第１の金属アルコキシドおよび第２の金属アルコキシドの金属原子（M^1およびM^2）とのモル比が、 ０．０１≦M^3／（M^1＋M^2＋M^3）≦０．７である、上記１～３のいずれかに記載のタッチパネル用コーティング組成物。

５．第１の金属アルコキシドは、シリコンアルコキシドまたはその部分縮合物と、チタンアルコキシドとの混合物である、上記１～４のいずれかに記載のタッチパネル用コーティング組成物。

６．金属塩は、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属酢酸塩、金属塩化物、金属蓚酸塩、金属スファミン酸塩、金属スルホン酸塩、金属アセト酢酸塩、金属アセチルアセトナートまたはこれらの塩基性塩である、上記１～５のいずれかに記載のタッチパネル用コーティング組成物。

７．第１の金属アルコキシドは、シリコンアルコキシドまたはその部分縮合

物と、チタンアルコキシドとの混合物であり、有機溶媒は、アルキレングリコール類またはそのモノエーテル誘導体を含む、上記１～６のいずれかに記載のタッチパネル用コーティング組成物。

８．上記１～～７のいずれかに記載のタッチパネル用のコーティング組成物を用いて成膜されることを特徴とするコート膜。

９．屈折率が１．５２～１．７０であり、膜厚が４０ｎｍ～１７０ｎｍであることを特徴とする上記８に記載のコート膜。

１０．基板の操作領域に透明電極のパターンが形成されたタッチパネルであって、

上記８または９に記載のコート膜を前記透明電極のパターンの少なくとも一部の上に配したことを特徴とするタッチパネル。

１１．前記透明電極パターンは、少なくとも２つの異なる方向の位置を検出するための第１の透明電極パターンと、第２の透明電極パターンとを有して構成され、

前記第１の透明電極パターンと前記第２の透明電極パターンの少なくとも一部は、前記基板の操作領域で重畳するとともに、この重畳する部分の前記第１の透明電極パターンと前記第２の透明電極パターンとの間には有機材料からなる膜が配置されており、

前記コート膜は、前記第１の透明電極パターンまたは前記第２の透明電極パターンの少なくとも一部とともに前記有機材料からなる膜の少なくとも一部を被覆するよう構成されたことを特徴とする上記１０に記載のタッチパネル。

１２．前記第１の透明電極パターンと前記第２の透明電極パターンとが重畳する部分は、前記基板の操作領域に複数あり、これら複数の重畳する部分のそれぞれにおいて、前記重畳する部分の面積より大きい面積の前記有機材料からなる膜が配置されていることを特徴とする上記１１に記載のタッチパネル。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、タッチパネルに適用されて、高い信頼性を実現できる、屈折率の制御されたコート膜を形成できる、タッチパネル用のコーティング組成物が提供される。

[0021] また、本発明によれば、屈折率が制御され、高い強度を有し、タッチパネルのコート膜として好適なコート膜が提供される。

[0022] 本発明によれば、電極のパターンが目立つことが抑制され、高い信頼性を有するタッチパネルが提供される。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明のタッチパネルの構造を模式的に示す平面図である。

[図2]図１のＡ１－Ａ１’線に沿う断面図である。

[図3]（ａ）～（ｄ）は、本発明のタッチパネルの製造方法を示す工程断面図である。

[図4]本発明のタッチパネルの別の例の概略構成を示す断面図である。

[図5]本発明のタッチパネルのさらに別の例の構造を模式的に示す平面図である。

[図6]図５のＢ１－Ｂ１’線に沿う断面図である。

発明を実施するための形態

[0024] ＜コーティング組成物＞

本発明のコーティング組成物は、上記一般式（Ｉ）で示される第１の金属アルコキシドと、上記一般式（ＩＩ）で示される第２の金属アルコキシドと、上記一般式（ＩＩＩ）で示される金属塩と、有機溶媒と、水分と、析出防止剤と、を含有する。このコーティング組成物を成膜することによりタッチパネルに好適なコートが得られる。

[0025] 本発明のコーティング組成物から得られるコート膜は、無機物である金属酸化物を主な成分とするものであり、アクリル材料などの有機材料からなるコート膜に比べて、硬度が高く、高い強度を有する。したがって、タッチパネルの電極用保護膜として好適である。また、タッチパネルにおいて透明電極パターンが視認される、いわゆる「電極パターン見え」現象を低減できる

よう、屈折率が最適範囲に制御されている。その結果、このコート膜を用いたタッチパネルが適用される表示装置の表示性低下を防止することができる。

[0026] 本発明で得られるコート膜は、例えば、タッチパネルの基板の操作領域に配置される透明電極パターンが、２つの異なる方向の位置を検出するための２種類の透明電極パターンを有して構成されることがある。このとき、２種類の透明電極パターンが電気的に接続しないよう、それらの間にアクリルなどの有機材料からなる層間絶縁膜が配置される。こうした構成のタッチパネルの場合、コート膜は層間絶縁膜の上にも形成される。ここで、コート膜と層間絶縁膜の熱伸縮性の違いによって、コート膜にクラックが入り、タッチパネルの信頼性が低下するという問題があった。

[0027] 本発明のコーティング組成物では、タッチパネルのコート膜にクラックが発生しないよう、含有する成分の構造と組成について好ましく選択される。より詳しくは、本発明のコーティング組成物では、主成分である金属アルコキシドについて、コート膜の形成に好適となるような構造と組成の選択できる。

[0028] 本発明のコーティング組成物は、下記一般式（Ｉ）で示される構造の第１の金属アルコキシドと、下記一般式（ＩＩ）で示される構造の第２の金属アルコキシドとを含有する。

[化1]

$$M^1(OR^1)_n \qquad (I)$$

式（Ｉ）中、M^1、R^1、ｎは、上記に定義したとおりである。なかでも、M^1は、珪素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、またはアルミニウム（Ａｌ）が好ましく、特には、珪素（Ｓｉ）、またはチタン（Ｔｉ）が好ましい。また、ｎは３または４が好ましい。

[化2]

$$R^2{}_1M^2(OR^3)_{m-1} \qquad (II)$$

式（ＩＩ）中、M^2、R^2、R^3、ｍは、上記に定義したとおりである。なか

でも、M^2は、珪素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、またはアルミニウム（ＡｌＩ）が好ましく、特には、珪素（Ｓｉ）、またはチタン（Ｔｉ）が好ましい。

[0029] 式（Ｉ）で示される金属アルコキシドとして、シリコンアルコキシドまたはその部分縮合物を用いる場合、一般式（ＩＶ）で示される化合物の１種若しくは２種以上の混合物または部分縮合物（好ましくは５量体以下）が用いられる。

[化3]

$Si(OR')_4$ （ＩＶ）

式（ＩＶ）中、Ｒ’は、炭素数１～５、好ましくは、１～３のアルキル基、またはアセトキシ基を表す。

[0030] より具体的には、シリコンアルコキシドとして、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラアセトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類などが用いられる。

[0031] また、式（Ｉ）で示される金属アルコキシドとして、チタンアルコキシドまたは部分縮合物を用いる場合、一般式（Ｖ）で示される化合物の１種または２種以上の混合物または部分縮合物（好ましくは５量体以下）が用いられる。

[化4]

$Ti(OR'')_4$ （Ｖ）

式（Ｖ）中、Ｒ”は、炭素数１～５のアルキル基を表す。

式（Ｉ）で示される金属アルコキシドとして、具体的には、チタンアルコキシドとして、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラプロポキシド、チタニウムテトラブトキシドなどのチタニウムテトラアルコキシド化合物またはチタニウムテトラーｎ－ブトキシドテトラマーなどの部分縮合物などが用いられる。

[0032] 式（Ｉ）で示される金属アルコキシドの他の例としては、ジルコニウムテ

トラエトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシドなどのジルコニウムテトラアルコキシド化合物；アルミニウムトリブトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリエトキシドなどのアルミニウムトリアルコキシド化合物；タンタリウムペンタプロポキシド、タンタリウムペンタブトキシドなどのタンタリウムペンタアルコキシド化合物などを挙げることができる。

[0033] 第１の金属アルコキシドの含有量は、コーティング組成物に含まれる１の金属アルコキシドと第２の金属アルコキシドの合計量に対し、２０モル％～８５モル％であることが好ましく、３０モル％～７０モル％がより好ましい。

[0034] 上記式（ＩＩ）で示される第２の金属アルコキシドは、上記第１の金属アルコキシドとともに、本発明のコーティング組成物に用いられる。コーティング組成物では、第２の金属アルコキシドを含むことにより、コート膜がアクリル材などの有機材料からなる膜上に形成される場合に、コート膜と有機膜との間の熱伸縮性の違いが緩和される。その結果、有機膜上に、コート膜が形成されることがあっても、コート膜にクラックが発生することが防止される。例えば、タッチパネルにおいて、上述した層間絶縁膜などにアクリル材料からなる有機膜が用いられ、その上にコート膜が形成されることがあっても、層間絶縁膜上のコート膜にクラックが発生することを防止できる。

[0035] 第２の金属アルコキシドの含有量の含有量は、コーティング組成物に含まれる１の金属アルコキシドと第２の金属アルコキシドにの合計量に対し、８０モル％～１５モル％好ましく、７０％～３０モル％がより好ましい。R^2の炭素数が３以下の場合、式（ＩＩ）で示される金属アルコキシドの含有量を３０％以上とし、R^2の炭素数が４以上の場合、または、R^2中にメルカプト基が含まれる場合、第２の金属アルコキシドの含有量が１５％以上であることがより好ましく、また、７５モル％以下がより好ましい。

第２の金属アルコキシドの含有量が１５モル％未満である場合、上記した有機膜上で得られるコート膜にクラックが生じる場合がある。また、８０モ

ル％以上である場合、クラックは生じないものの、均一な塗布膜が得られないといった現象が起こる場合がある。このような含有量とすることにより、上記したコート膜でのクラック発生を抑制することができる。

[0036] コーティング組成物に含まれる第１の金属アルコキシドと第２の金属アルコキシドの合計の含有量は、好ましくは０．５重量％～２０重量％であり、より好ましくは１重量％～１５重量％ある。この比率が大きい場合には、コーティング組成物の貯蔵安定性が悪くなるうえ、コート膜の膜厚制御が困難になる。一方、小さい場合には、得られるコート膜の厚みが薄くなり、所定の膜厚を得るために多数回の塗布が必要となる。

[0037] 式（ＩＩ）に示される好ましい金属アルコキシドとしては、例えば、M^2が珪素である場合、以下の化合物を挙げることができる。

例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリペントキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、α－グリシドキシエチルトリメトキシシラン、α－グリシドキシエチルトリエトキシシラン、β－グリシドキシエチルトリメトキシシラン、β－グリシドキシエチルトリエトキシシラン、α－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、α－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、α－グリシドキシブチルトリメトキシシラン、α－グリシドキシブチルトリエトキシシラン、β－グリシドキシブチルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシブチルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシブチルトリエトキシシラン、δ－グリシドキシブチルトリメトキシ

シラン、δ－グリシドキシブチルトリエトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルトリメトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルトリエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリプロポキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリブトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリフェノキシシラン、γ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、γ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロピルトリエトキシシラン、δ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ブチルトリメトキシシラン、δ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、α－グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、α－グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、β－グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、β－グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、α－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、α－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β－グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、γ－グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン

、γ－クロロプロピルトリエトキシシラン、γ－クロロプロピルトリアセトキシシラン、３，３，３－トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、β－シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）γ－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、γ－クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ－クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、γ－メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メルカプトメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、γ－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、γ－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、γ－ウレイドプロピルトリプロポキシシラン、（Ｒ）－Ｎ－１－フェニルエチル－Ｎ’－トリエトキシシリルプロピルウレア、（Ｒ）－Ｎ－１－フェニルエチル－Ｎ’－トリメトキシシリルプロピルウレア、アリルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ブロモプロピルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ｐ-スチリルトリメ

トキシシラン、ｐ-スチリルトリエトキシシラン、ｐ-スチリルトリプロポキシシランなどを挙げることができる。これらは、単独で、または、２種以上組み合わせて使用することができる。

[0038] 本発明のコーティング組成物に含有される金属塩としては、下記一般式（ＩＩＩ）で示される。

[化5]

$M^3(X)_k$ （ＩＩＩ）

式（ＩＩＩ）中、M^3、Ｘ、ｋは、上記に定義したとおりである。なかでも、M^3は、アルミニウム（Ａｌ）、インジウム（Ｉｎ）、セリウム（Ｃｅ）またはジルコニウム（Ｚｒ）が好ましい。また、Ｘは、塩酸、硝酸、酢酸、蓚酸、スルホン酸、アセト酢酸若しくはアセチルアセトナートの残基、またはそれらの塩基性塩が好ましい。上記Ｘにおける各酸の残基は、例えば、硝酸は硝酸根、硫酸は硫酸根とも呼ばれ、その量は、M^3の価数と等価になるように含まれる。また、塩基性塩とは、上記各酸の残基中にＯＨ基を含む場合を意味する。

式（ＩＩＩ）で示される金属塩のうち、特に、硝酸塩、塩化物塩、蓚酸塩またはその塩基性塩が好ましい。この内、入手の容易性と、コーティング組成物の貯蔵安定性の点から、アルミニウム、インジウム、またはセリウムの硝酸塩がより好ましい。

[0039] 本発明のコーティング組成物には、有機溶媒が含有される。該有機溶媒は、コーティング組成物からその塗膜を形成しコート膜を得る場合、コーティング組成物の粘度を調整し、塗布性を改善するためのもので、コーティング組成物中の有機溶媒の含有量は、コーティング組成物に含まれる全金属アルコキシドに対し、８０重量％～９９．５重量％であることが好ましく、８５重量％～９９重量％がより好ましい。有機溶媒の含有量が少ない場合には、得られるコート膜の厚みが薄くなり、所定の膜厚を得るために多数回の塗布が必要となる。一方、多い場合には、コーティング組成物の貯蔵安定性が悪くなるうえ、コート膜の膜厚の制御が困難になる。

[0040] コーティング組成物に用いられる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－プロパノールなどのアルコール類；酢酸エチルエステルなどのエステル類；エチレングリコールなどのグリコール類、またはそれらのエステル誘導体；ジエチルエーテルなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらは、単独または組み合わせて用いられる。

[0041] コーティング組成物中に、チタンアルコシド成分を含む場合、有機溶媒中に含まれるアルキレングリコール類またはそのモノエーテルとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、またはそれらのモノメチル、モノエチル、モノプロピル、モノブチル若しくはモノフェニルエーテルなどが挙げられる。

[0042] コーティング組成物に用いられる有機溶媒に含まれるグリコール類またはそのモノエーテルは、チタンアルコキシドに対してモル比が１未満であると、チタンアルコキシドの安定性に効果が少なく、コーティング用組成物の貯蔵安定性が悪くなる。一方。グリコール類またはそのモノエーテルを多量に用いることは何ら問題でない。例えば、コーティング組成物に用いられる有機溶媒の全てが、上述のグリコール類またはそのモノエーテルであっても差支えない。しかし、コーティング組成物がチタンアルコキシドを含まない場合には、上述したグリコールおよび／またはそのモノエーテルを特に含む必要はない。

[0043] コーティング組成物は、析出防止剤を含有するのが好ましい。析出防止剤は、コーティング組成物から塗布被膜を形成する際に、塗膜中に金属塩が析出するのを防止する。析出防止剤としては、Ｎ－メチル－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール若しくはヘキシレングリコール、またはそれらの誘導体などが挙げられる。なかでも、Ｎ－メチル－ピロリドン、

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールまたはそれらの誘導体がより好ましい。析出防止剤は、少なくとも１種以上使用できる。

[0044] コーティング組成物中における析出防止剤の含有量は、上記金属塩の金属を金属酸化物に換算して、下記を満足する比率（重量比）で用いられるのが好ましい。

（析出防止剤／金属酸化物）≧１

上記比率が１未満であると、塗布被膜を形成時における金属塩の析出防止効果が小さくなる。一方、析出防止剤を多量に用いることは、コーティング組成物に何ら影響を与えないが、２００以下であるのが好ましい。

[0045] 析出防止剤には、金属アルコキシド、特に、シリコンアルコキシド、チタンアルコキシド、または、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドが、金属塩の存在下で加水分解・縮合反応する際に添加されていてもよく、加水分解・縮合反応の終了後に添加されていてもよい。

[0046] 一方、コーティング組成物に含まれる金属塩の含有量は、上記第１及び第２の金属アルコキシドを構成する金属原子（M^1およびM^2）と上記金属塩の金属原子（M^3）の合計の含有比率が、下記を満足する比率（モル比）であるのが好ましい。

$$0.01 \leqq M^3 / (M^1 + M^2 + M^3) \leqq 0.7$$

この比率が０．０１より小さいと、得られる被膜の機械的強度が十分でないため好ましくない。一方、０．７を越えると、ガラス基板や透明電極などの基材に対するコート膜の密着性が低下する。さらに、４５０℃以下の低温で焼成した場合、得られるコート膜の耐薬品性が低下する傾向にもある。なかでも、この比率は、０．０１～０．６であるのがより好ましい。

[0047] 本発明のコーティング組成物においては、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上記した成分以外のその他の成分、例えば、無機微粒子、メタロキサンオリゴマー、メタロキサンポリマー、レベリング剤、界面活性剤等の成分が含まれていてもよい。

Entegris, EX1004, p. 946

無機微粒子としては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、チタニア微粒子、フッ化マグネシウム微粒子等の微粒子が好ましく、これらの無機微粒子のコロイド溶液が特に好ましい。このコロイド溶液は、無機微粒子粉を分散媒に分散したものでもよいし、市販品のコロイド溶液であってもよい。

[0048] 本発明においては、無機微粒子を含有させることにより、形成される硬化被膜の表面形状やその他の機能を付与することが可能となる。無機微粒子としては、その平均粒子径が０．００１～０．２μｍであることが好ましく、更に好ましくは０．００１～０．１μｍである。無機微粒子の平均粒子径が０．２μｍを超える場合には、調製される塗布液を用いて形成される硬化被膜の透明性が低下する場合がある。

無機微粒子の分散媒としては、水及び有機溶剤を挙げることができる。コロイド溶液としては、被膜形成用塗布液の安定性の観点から、ｐＨ又はｐＫａが１～１０に調整されていることが好ましく、より好ましくは２～７である。

[0049] コロイド溶液の分散媒に用いる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコール類；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類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類；酢酸エチル、酢酸ブチル、γ－ブチロラクトン等のエステル類；テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル類を挙げることができる。これらの中で、アルコール類及びケトン類が好ましい。これら有機溶剤は、単独でまたは２種以上を混合して分散媒として使用することができる。

[0050] 本発明のコーティング組成物中の固形分濃度は、上記の金属アルコキシドと金属塩を金属酸化物として換算した場合、０．５重量％～２０重量％の範

囲であることが好ましい。固形分が２０重量％を越えると、コーティング組成物の貯蔵安定性が悪くなるうえ、コート膜の膜厚制御が困難になる。一方、固形分が０．５重量％より少ない場合では、得られるコート膜の厚みが薄くなり、所定の膜厚を得るために多数回の塗布が必要となる。なかでも、固形分濃度は、１重量％～１５重量％であるのがより好ましい。

[0051] 本発明のコーティング組成物には、上記の第１及び第２の金属アルコキシドを上記金属塩の存在下で加水分解し、縮合物を得るために水が含有される。かかる水の量は、上記の第１及び第２の金属アルコキシドの総モルに対して、２～２４モルにするのが好ましい。この（水の量(モル）／（金属アルコキシドの総モル数）の比率が２以下の場合には、金属アルコキシドの加水分解が不十分となって、成膜性を低下させたり、得られるコート膜の強度を低下させたりするので好ましくない。また、上記比率が２４より多い場合は、重縮合が進行し続けるため、貯蔵安定性を低下させるので好ましくない。なかでも、このモル比は、２～２０であるのがより好ましい。

[0052] なお、コーティング組成物に含有される金属塩が含水塩の場合には、その含水分が加水分解反応に関与するため、コーティング組成物に含有させる水の量には、この金属塩の含水分を考慮する必要がある。例えば、共存する金属塩がアルミニウム塩の含水塩の場合には、その含水分が反応に関与するため、加水分解に用いる水の量に対してアルミニウム塩の含水分を考慮する必要がある。

[0053] 本発明のコーティング組成物は、タッチパネルに好適なコート膜を形成することができる。このコート膜は、無機物である金属酸化物を主な成分とするコート膜であり、アクリル材料などの有機材料の膜に比べて高い強度を有する。そして、後述するタッチパネルにおいて、電極の保護膜として適用される。コート膜は、適度な熱伸縮特性を備えているので、タッチパネルを構成する有機膜上に形成されてもクラックの発生が最小限に抑制される。また、透明電極パターンが視認されることによる表示装置の表示性の低下が低減されるよう、屈折率が最適な範囲に制御されている。

[0054] コート膜の屈折率の制御については、コーティング組成物の組成を制御することで実現することができる。すなわち、本発明におけるコート膜は、上記のコーティング組成物に含有される金属アルコキシドを加水分解・縮合させて製造されるものであり、金属アルコキシドの組成を選択することにより、形成するコート膜の屈折率を所定の範囲内で調整することが可能である。例えば、金属アルコキシドとして、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドを選択した場合、その混合比率を調整することにより、後述する所定の範囲内で、具体的には１．４５～２．１程度の範囲内で、得られるコート膜の屈折率を調整することが可能である。

[0055] すなわち、コーティング組成物を塗布して成膜し、好ましくは乾燥した後、焼成した後に形成されるコート膜において、要求される屈折率が決められている場合、その屈折率を実現するよう、金属アルコキシド、例えば、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドの組成モル比を決めることが可能である。例えば、シリコンアルコキシドのみを加水分解することによって得られるコーティング組成物からのコート膜の屈折率は、１．４５程度の値である。そして、チタンアルコキシドのみを加水分解して得られるコーティング組成物からのコート膜の屈折率は、２．１程度の値である。したがって、コート膜の屈折率を１．４５～２．１程度までの間で特定の値に設定したい場合、その屈折率値を実現するよう、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドを所定の割合で用いてコーティング組成物を製造することが可能である。

[0056] また、他の金属アルコキシドを用いることによっても、得られるコート膜の屈折率の調整は可能である。さらに、本発明におけるコート膜の屈折率については、組成条件以外に、成膜条件を選択することで調整することも可能である。こうすることで、コート膜の高い硬度を実現するとともに、所望の屈折率値を実現することが可能である。

[0057] 本発明のコーティング組成物からコート膜を得る場合、上記のように、コーティング組成物の塗膜を、好ましくは乾燥し、次いで、焼成される。乾燥

は、室温～１５０℃で行うことが好ましく、４０～１２０℃で行うことがより好ましい。また、乾燥時間は３０秒～１０分程度が好ましく、１～８分程度がより好ましい。乾燥方法としては、ホットプレートや熱風循環式オーブンなどを用いることが好ましい。

焼成は、タッチパネルの他の構成部材の耐熱性を考慮して、１００℃～３００℃ので行うのが好ましく、１５０℃～２５０℃で行うのがより好ましい。また、焼成時間は５分以上が好ましく、１５分以上がより好ましい。焼成方法としては、ホットプレート、熱循環式オーブン、赤外線オーブンなどを用いるのが好ましい。

コーティング組成物の塗膜を焼成してコート膜を製造する場合、焼成温度により得られるコート膜の屈折率は変動する。この場合、焼成温度を高くするほど、コート膜の屈折率を高くできる。したがって、焼成温度を適度な値に選択することで、得られるコート膜の屈折率の調整が可能である。

[0058] また、コーティング組成物からコート膜を得る場合、焼成前に塗膜に紫外線（ＵＶ）を照射すると、得られるコート膜の屈折率が変動する。具体的には、紫外線照射量を多くするほど、コート膜の屈折率を高くすることができる。したがって、所望の屈折率を実現するため紫外線照射の有無を選択することが可能である。特に、コーティング組成物に含有され金属アルコキシドが、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドまたはタンタルアルコキシドを含む場合、焼成前の塗膜への紫外線（ＵＶ）照射により、得られるコート膜の屈折率が変動し、紫外線照射量を多くするほど、コート膜の屈折率を高くすることができる。尚、コート膜において、組成等の条件選択により所望の屈折率が実現できる場合は、紫外線照射は行わなくてもよい。

[0059] 紫外線照射を行う場合は、その照射量を選択することで、コート膜の屈折率を調整することが可能である。コート膜において、所望の屈折率を得るために紫外線照射が必要な場合は、例えば、高圧水銀ランプを使用することができる。高圧水銀ランプを使用した場合３６５ｎｍ換算で、全光照射１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上の照射量が好ましく、３０００ｍＪ／ｃｍ^2～１００００

ｍＪ／ｃｍ^{2}の照射量がより好ましい。紫外線の光源としては、高圧水銀ランプのほかに、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマランプなどを用いることができる。高圧水銀ランプを使用した場合以外の光源を用いる場合は、上記高圧水銀ランプを使用した場合と同量の積算光量が照射されればよい。紫外線照射を行う場合、乾燥工程と焼成工程の間に紫外線照射工程を行うこともできる。

[0060] コーティング組成物に、特にチタンアルコキシド成分を含む場合、室温保存下で徐々に粘度が上昇するという性質を有する。これによる実用上大きな問題となる懸念は無いものの、コート膜の厚みを精密に制御する場合には、温度などに対する慎重な管理が好ましい。尚、こうした粘度の上昇は、コーティング組成物中のチタンアルコキシドの組成比率が多くなるにしたがって顕著となる。これは、チタンアルコキシドがシリコンアルコキシドなどに対して加水分解速度が大きく、縮合反応が速いためと考えられる。

[0061] コーティング組成物が、チタンアルコキシド成分を含む場合において、粘度変化を少なくするためには、次の２つの製法（１）と製法（２）が好ましい。

（１）チタンアルコキシドを金属塩の存在下、加水分解する際に、予めグリコール類とチタンアルコキシドを充分混合した後、必要に応じて、シリコンアルコキシドと混合し、有機溶媒の存在下で加水分解する。こうすることにより、粘度変化の小さいコーティング組成物が得られる。この（１）の製法が有効なのは、チタンアルコキシドをグリコール類と混合した際に発熱があることから、チタンアルコキシドのアルコキシ基と、グリコール類との間でエステル交換反応が起こり、加水分解・縮合反応に対して安定化されるためと考えられる。

[0062] （２）予めシリコンアルコキシドを金属塩の存在下で加水分解反応させた後、グリコール類と混合したチタンアルコキシド溶液に混合して縮合反応を行い、コーティング組成物を得る。こうすることにより、粘度変化の小さいコーティング組成物が得られる。

この（２）の製法が有効なのは、次の理由によると考えられる。すなわち、シリコンアルコキシドの加水分解反応は速い速度で行われるが、その後の縮合反応はチタンアルコキシドに比較して遅い。そのため、加水分解反応を終えた後、速やかにチタンアルコキシドを加えると、加水分解反応したシリコンアルコキシドのシラノール基と、チタンアルコキシドとが均一に反応する。これにより、チタンアルコキシドの縮合反応性を、加水分解されたシリコンアルコキシドが安定化させると考えられる。

[0063] 予め加水分解されたシリコンアルコキシドと、チタンアルコキシドとを混合する方法は、既に試みられている。しかし、反応に用いられる有機溶媒にグリコール類が含まれていない場合には、貯蔵安定性に優れたコーティング組成物が得られない。また、２）に示した方法は、大きな加水分解速度を有する他の金属アルコキシドとシリコンアルコキシドとからコーティング組成物を得る場合にも有用である。

[0064] 本発明のコーティング組成物は、一般に行われている塗布法を適用して、塗膜を成膜し、その後、コート膜とされる。塗布法としては、例えば、ディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、刷毛塗り法、ロール転写法、スクリーン印刷法、インクジェット法またはフレキソ印刷法などが用いられる。この内、パターン印刷に好適なインクジェット法とフレキソ印刷法が特に好ましい。

[0065] ＜コート膜＞

本発明のコート膜は、上述した本発明のコーティング組成物を用いて形成される。そして、タッチパネルの電極保護膜として、後述する本発明のタッチパネルに適用される。

本発明のコート膜は、無機物である金属酸化物を成分として含むコート膜であり、アクリル材料などの有機材料からなるコート膜に比べて硬度が高く、高い強度を有する。すなわち、機械的強度に優れ、指などによる多数回の押圧から透明電極を保護する。

[0066] タッチパネルが有機材料からなる膜を用いて構成される場合、例えば、タ

ッチパネルの電極間に配置される層間絶縁膜がアクリルなどの有機材料から構成される場合には、本発明のコート膜が特に有効である。すなわち、有機材料からなる膜上に本発明のコート膜が形成されても、有機膜との熱伸縮性に違いによってクラックを生じないよう、成分組成の選択がなされている。

[0067] また、本発明のコート膜は、後述するタッチパネルの電極の保護膜としても好適である。すなわち、このコート膜によれば、透明電極パターンが視認される現象（電極パターン見え現象）を抑制することができる。したがって、このコート膜を用いて形成されたタッチパネルによれば、表示装置の表示性の低下を低減することが可能である。

[0068] タッチパネルで透明電極パターンが視認される原因は、基板の操作領域にある透明電極パターンの屈折率と基板の屈折率とが異なることにある。タッチパネルの透明電極パターンは、通常、無機の金属酸化物であるＩＴＯ（酸化インジウムスズ（Indium Tin Oxide）からなる。ＩＴＯの屈折率は、１．８～２．１程度である。一方、ガラス基板の屈折率は１．４～１．５前後であるので、ＩＴＯの屈折率と大きく異なる。かかる屈折率の違いは、透明電極パターンが形成された領域と、形成されていない領域との間に、光反射特性の違いを生じさせる。すなわち、干渉を伴う界面反射特性が、透明電極パターンの形成された領域と、形成されない領域とで異なることにより、画面表示において電極パターンを目立たせる結果となる。

[0069] そこで、本発明者は、透明電極パターンを目立たなくするため鋭意検討を重ねた結果、基板上に配置された透明電極パターンの上に、屈折率と膜厚とが所望の範囲内となるように制御された層を設けることが有効であることを見出した。具体的には、透明電極パターンの保護層の屈折率と膜厚とを最適範囲に制御することで、タッチパネルにおける意図しない透明電極パターンの視認を抑えられることが分かった。

[0070] 本発明のコート膜では、特に、透明電極パターンが視認される現象を抑えようとする場合、屈折率が１．５０～１．７０の範囲内、好ましくは１．５２～１．７０の範囲内となるよう制御される。屈折率の制御法については、

上述のように、コーティング組成物の成分組成を制御する他、成膜方法の制御によっても実現される。

コート膜の形成方法としては、本発明のコーティング組成物に、フレキソ印刷など一般に行われている塗布法を適用して、タッチパネルの電極上に塗膜を成膜し、その後、コート膜とする方法が挙げられる。

[0071] ＜タッチパネル＞

次に、本発明のコート膜を有するタッチパネルについて説明する。

図１および図２は、本発明のタッチパネルの構成を説明する図である。図１は、タッチパネルの構造を模式的に示す平面図である。図２は、図１のＡ１－Ａ１’線に沿う断面図である。

[0072] 図１に示すように、タッチパネル１は、透明な基板２を用いて構成され、基板２の操作領域に透明電極のパターンが形成されている。具体的には、基板２の操作領域において、Ｙ方向に伸びる第１の透明電極３と、Ｘ方向に伸びる第２の透明電極４とを有する。第１の透明電極３と第２の透明電極４は、基板２の同一面に設けられた同一層から形成される。

[0073] 基板２は、ガラス、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、トリアセチルセルロース樹脂などの透明材料を用いて構成される。特に、コート膜５の形成に好適な耐熱性と耐薬品性能を備えた材料を選択することが好ましい。基板２の厚みは、ガラスを用いた場合には、例えば０．１ｍｍ～２ｍｍ程度であり、樹脂フィルムを用いた場合には、例えば１０μｍ～２０００μｍ程度である。

[0074] 図１において、第１の透明電極３と第２の透明電極４は、それぞれ複数のパッド部２１を構成要素としている。各パッド部２１は、それぞれが平面的に隔離され、且つ、各パッド部２１間の隙間が少なくなるように配置される。すなわち、Ｘ軸方向に列をなすパッド部２１と、Ｙ軸方向に列をなすパッド部２１とは、これらが互いに交差する領域が可能な限り小さくなるように

して、操作領域の全体に配置される。パッド部２１は、例えば、菱形、矩形および六角形などの多角形形状とすることができ、これらは、例えば、互い違いまたは直列状に配置される。また、分離（離間）した電極の本数も図１の例に限られるものではなく、操作領域の大きさと要求される検出位置の精度に応じて決定される。

[0075] 複数のパッド部２１を連ねて構成される第１の透明電極３と第２の透明電極４は、タッチパネル１の操作領域に相当する位置に形成されている。第１の透明電極３は、Ｘ方向に沿った複数の領域に分離して設けられており、Ｘ方向の座標を検出する。第２の透明電極４は、Ｙ方向に沿った複数の領域に分離して設けられており、Ｙ方向の座標を検出する。このような構造とすることで、タッチ位置検出の精度を高めることができる。

[0076] 第１の透明電極３および第２の透明電極４には、少なくとも可視光に対する透過率が高く、導電性を有する透明電極材料を用いて形成される。このような導電性を有する透明電極材料としては、例えば、ＩＴＯ（Indium Tin Oxide）、ＩＺＯ（Indium Zinc Oxide）またはＺｎＯ（酸化亜鉛）などが挙げられる。ＩＴＯを用いる場合には、十分な導電性を確保できるよう、厚さを１０ｎｍ～２００ｎｍとすることが好ましい。

[0077] 第１の透明電極３と第２の透明電極４は、例えば、次のようにして形成される。

まず、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スプレー法、ディップ法またはＣＶＤ法などの中から、下地となる基板２の材質を考慮して選択した方法によって透明導電膜を成膜する。次に、上記透明導電膜を、フォトリソグラフィ技術を用いてパターニングする。または、有機溶剤に上記材料からなる導電性フィラーなどを分散させた塗料を用い、印刷法によって所望のパターンを形成してもよい。

[0078] 透明電極の形成工程では、膜厚を精度よく制御できることが好ましい。したがって、形成にあたっては、所望の膜厚を実現し、透明性に優れた低抵抗の膜を形成できる方法を選択することが好ましい。

[0079] 図１および図２に示すように、第１の透明電極３と第２の透明電極４とは、基板２の同一面上に形成されており、同一層をなしている。このため、第１の透明電極３と第２の透明電極４とは、複数の箇所で交差しており、交差部１８を形成している。

[0080] 本発明では、交差部１８において、第１の透明電極３と第２の透明電極４の一方が他方と接触しないよう分断されている。すなわち、図２に示すように、複数の交差部１８のいずれにおいても、第２の透明電極４は繋がっているが、第１の透明電極３は分断されている。そして、第１の透明電極３の分断箇所を接続させるために、架橋電極２０が設けられている。架橋電極２０と第２の透明電極４の間には、絶縁性物質からなる層間絶縁膜１９が設けられている。以下、図１および図２を参照して、さらに詳述する。

[0081] 図２に示すように、交差部１８における第２の透明電極４の上には、光透過性の層間絶縁膜１９が形成されている。層間絶縁膜１９の形成には、感光性アクリル樹脂などの有機材料を用いる。感光性アクリル樹脂を用いる場合は、フォトリソグラフィ法を利用して、交差部１８における第２の透明電極４の上にのみアクリル膜が形成された構造とする。尚、SiO_2などの無機材料を用いることもできる。SiO_2を用いる場合、例えば、マスクを用いたスパッタリング法によって、同様の構造を形成することができる。パターニング性を考慮する場合、層間絶縁膜１９にはアクリル膜を使用することが好ましい。

[0082] 層間絶縁膜１９の上層には、架橋電極２０が設けられている。架橋電極２０は、交差部１８で分断されている第１の透明電極３同士を電気的に接続するものであり、光透過性の材料によって形成されることが好ましい。架橋電極２０を設けることで、第１の透明電極３をＹ方向に電気的に接続することができる。

[0083] 図１に示すように、第１の透明電極３と第２の透明電極４は、菱形のパッド部２１を縦または横に複数並べた形状をしている。第２の透明電極４において、交差部１８に位置する接続部分は、第２の透明電極４の菱形のパッド

部２１より幅の狭い形状になっている。また、架橋電極２０も、菱形のパッド部２１より幅の狭い形状で短冊状に形成されている。

[0084] 図１および図２に示すように、本発明のタッチパネル１においては、第１の透明電極３と第２の透明電極４の上に、保護膜として、上述した本発明のコート膜５が形成されている。そして、タッチパネル１の操作領域に相当する部分における透明電極の形成領域と非形成領域とを被覆している。コート膜５は、高硬度であり、無機材料からなる第１の透明電極３および第２の透明電極４との密着性に優れる。

[0085] 本発明のコート膜５の形成には、上述した本発明のコーティング組成物が用いられる。具体的には、上述した式（Ｉ）と式（ＩＩ)に示した金属アルコキシドをアルミニウム塩の存在下に有機溶媒中で加水分解・縮合し、さらに析出防止剤を添加して得られるコーティング組成物が用いられる。

[0086] タッチパネル１においては、第１の透明電極３と第２の透明電極４の各透明電極パターンが見立たないよう、コート膜５の屈折率と膜厚とを選択することができる。具体的には、コート膜５の屈折率は、１．５０より大きくて１．７０以下の範囲内であることが好ましく、膜厚は、４０ｎｍ～１７０ｎｍの範囲内であることが好ましい。コート膜５の屈折率が、１．５０より大きくて１．６０より小さい場合、膜厚は、６０ｎｍ～１５０ｎｍの範囲内であることがより好ましい。また、コート膜５の屈折率が、１．６０以上で１．７０以下の範囲内である場合、膜厚は、４０ｎｍ～１７０ｎｍの範囲内であることがより好ましい。

[0087] タッチパネル１においては、例えば、コート膜５は、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドとを含むコーティング組成物から形成されたものであり、屈折率は１．５２、膜厚は１００ｎｍである。

[0088] 図２に示すように、タッチパネル１は、第１の透明電極３などが形成された面と、ディスプレイパネル１０の視認側の最上位層とを、アクリル系光硬化性樹脂などを用いた接着層９を介して重ね合わせることで、１つの表示装置とすることができる。ここで、接着層９は、コート膜５の上に設けられる

Entegris, EX1004, p. 957

。

[0089] 上記の表示装置は、タッチパネル１と、ディスプレイパネル１０とを有し、必要に応じて、バックライトを有することができる。図２では、詳細を省略しているが、ディスプレイパネル１０は、公知の表示装置と同様の構成とすることができる。例えば、液晶表示装置の場合、ディスプレイパネル１０は、２枚の透明基板の間に液晶層が挟持された構造とすることができる。各透明基板の液晶層に接する側とは反対の側には、それぞれ偏光板を設けることができる。また、各透明基板には、液晶の状態を制御するためにセグメント電極やコモン電極を形成することができる。そして、液晶層は、各透明基板とシール材とによって封止される。

[0090] 図１に示すように、タッチパネル１において、第１の透明電極３と第２の透明電極４の端部には、それぞれ端子（図示されない）が設けられており、その端子から複数の引き出し配線１１が引き出される。引き出し配線１１は、銀、アルミニウム、クロム、銅またはモリブデンの他、Ｍｏ-Ｎｂ（モリブデン-ニオブ）合金などのこれら金属を含む合金などを使用した不透明な金属配線とすることができる。引き出し配線１１は、第１の透明電極３と第２の透明電極４への電圧印加や、タッチ位置を検出する制御回路（図示されない）に接続される。

[0091] 以上の構成を有するタッチパネル１では、複数の第１の透明電極３および第２の透明電極４に順次電圧を印加して電荷を与える。操作領域のいずれかの箇所に導電体である指が触れると、指先と、第１の透明電極３および第２の透明電極４との間の静電容量結合によってコンデンサが形成される。したがって、指先の接触位置における電荷の変化を捉えることで、いずれの箇所に指が触れたのかを検出することができる。

[0092] また、タッチパネル１は、制御回路（図示されない）の制御により、第１の透明電極３と第２の透明電極４のいずれか一方に選択的に電圧を印加することもできる。この場合、電圧が印加された透明電極上には電界が形成され、この状態で指などが触れると、接触位置は人の体の静電容量を介して接地

されることになる。その結果、対象となる第１の透明電極３または第２の透明電極４の端子（図示されない）と、接触位置との間に、抵抗値の変化が生じる。この抵抗値は、接触位置と、対象となる第１の透明電極３または第２の透明電極４の端子との距離に比例するため、接触位置と、対象となる第１の透明電極３または第２の透明電極４の端子との間に流れる電流値を制御回路が検出することで、接触位置の座標を求めることができる。

[0093] 本発明のタッチパネル１では、第１および第２の透明電極３、４上に設けられたコート膜５の効果により、操作領域において透明電極パターンが目立つことが抑制されている。

[0094] 次に、本発明のタッチパネル１の製造方法について説明する。

図３（ａ）～（ｄ）は、本発明の第１の例であるタッチパネルの製造方法を示す工程断面図である。

[0095] まず、ガラス基板などの透明な基板２を準備する。基板２は、必要に応じて所望の形状にカットし、洗浄する。次いで、基板２の一面に透明導電膜を形成する。なお、基板２と透明導電膜の間にＳｉＯｘ、ＳｉＮｘ、ＳｉＯＮなどの中間層が形成される場合もある。透明導電膜は、例えばＩＴＯであり、スパッタ法や真空蒸着法などを用いて１０～２００ｎｍの厚さで成膜する。次いで、透明導電膜の上層側に感光性樹脂などからなるエッチングマスクを形成した状態で、透明導電膜をエッチングし、第１の透明電極３および第２の透明電極４をパターニング形成する。エッチングマスクを除することにより、図３（ａ）に示すような、透明電極パターンの形成された透明導電膜基板１４が得られる。

[0096] ここで、透明導電膜基板１４の交差部１８において、第２の透明電極４は接続部分を介して繋がっているが、第１の透明電極３は分断されている。

[0097] 次に、第１の透明電極３および第２の透明電極４が設けられている側に、感光性の樹脂を塗布した後に露光現像することによって、第２の透明電極４の接続部分に層間絶縁膜１９を形成する（図３（ｂ））。層間絶縁膜１９を形成するための感光性樹脂としては、透明性を有するものが用いられる。例

えば、アクリル樹脂などが使用可能である。尚、SiO_2を用いて層間絶縁膜１９を形成する場合には、マスクを用いたスパッタリング法によって、同様の構造とすることができる。但し、パターニング性を考慮した場合、アクリル樹脂の使用が好ましい。

[0098] 次に、層間絶縁膜１９の上に透明導電膜を形成した後、この透明導電膜の表面に感光性樹脂からなるエッチングマスクを形成した状態で、透明導電膜をエッチングする。その後、エッチングマスクを除去し、第１の透明電極３の分断部分を繋ぐよう、層間絶縁膜１９の上層に架橋電極２０を形成する。これにより、図３（ｃ）に示す構造が得られる。層間絶縁膜１９の上に形成される透明導電膜としては、例えば、ＩＴＯ膜が挙げられる。その場合、架橋電極２０はＩＴＯにより形成される。

[0099] 尚、前述した引き出し配線１１については、後の工程で銀インクなどを使用して形成される。しかし、上記工程で透明導電膜をエッチングする際に、第１の透明電極３および第２の透明電極４の外周縁の各々に沿うように透明導電膜を残し、引き出し配線１１を形成することも可能である。

[0100] 次に、第１の透明電極３、第２の透明電極４および架橋電極２０の上に、金属酸化物層形成用のコーティング組成物をフレキソ印刷により塗布する。ここで、コーティング組成物は、金属アルコキシドを金属塩（例えば、アルミニウム塩）の存在下に有機溶媒中で加水分解・縮合し、さらに析出防止剤を添加して得られるものである。次いで、コーティング組成物の塗膜が形成された基板２を４０～１５０℃（例えば、６０℃）の、例えばホットプレート上で乾燥する。その後、１００～３００℃（例えば、２５０℃）の、例えばオーブン内で加熱して、第１の透明電極３、第２の透明電極４および架橋電極２０の上に金属酸化物層５を形成する。これにより、図３（ｄ）に示すタッチパネル基板３０が得られる。尚、基板２上の塗膜を、例えばホットプレート上で乾燥した後、この塗膜に紫外線を照射してから、オーブン内で加熱してもよい。

[0101] こうして得られた本発明のコート膜５は、無機の金属酸化物を主な成分と

して硬度が高く、高い強度を有する。加えて、有機膜である層間絶縁膜１９上であっても内部にクラックを発生させることは無い。

[0102] 次いで、第１の透明電極３と第２の透明電極４の端部の端子（図示されない）から銀インクなどで引き出し配線１１を形成してタッチパネル１とする。タッチパネル１は、引き出し配線１１を介して、タッチパネルの制御回路（図示されない）に接続される。

[0103] 完成したタッチパネル１は、アクリル系透明接着剤などの接着層９を介して、ディスプレイパネル１０の前面に取り付けられる。このとき、必要に応じて、基板２やディスプレイパネル１０の角にアライメントマークを設けて位置合わせを行う。

[0104] ディスプレイパネル１０に取り付けられたタッチパネル１では、コート膜５が設けられていることにより、高信頼性が実現される。そして、第１の透明電極３および第２の透明電極４の透明電極パターンが、タッチパネル１の操作領域で目立つことを抑制することができる。

[0105] 図４は、本発明のタッチパネルの別の例の概略構成を示す断面図である。図４に示すように、タッチパネル１０１は、透明な基板１０２を有する。基板１０２の操作領域に透明電極のパターンが形成されている。すなわち、基板１０２の上層には２つの異なる方向の位置をそれぞれ検出するための第１の透明電極１０３と第２の透明電極１０４とが設けられている。

[0106] 第１の透明電極１０３および第２の透明電極１０４は、少なくとも可視光に対する透過率が高く、導電性を有する透明電極材料を用いて形成される。このような導電性を有する透明電極材料としては、例えば、ＩＴＯまたはＺｎＯなどを用いることができる。ＩＴＯを用いる場合には、十分な導電性を確保できるよう、厚さを１０～２００ｎｍとすることが好ましい。

[0107] 第１の透明電極１０３と第２の透明電極１０４は、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スプレー法、ディップ法またはＣＶＤ法などから、下地となる透明な基板１０２や後述するオーバーコート層１０７を考慮して最適な方法を選択して形成される。

[0108] 例えば、面状に形成した透明電極を、フォトリソグラフィ技術を利用してエッチング法でパターニングする方法、あるいは、有機溶剤に上記材料からなる導電性フィラーなどを分散した塗料を用い、印刷法により直接、所望のパターンに形成する方法などがある。透明電極の形成工程では、膜厚を精度良く制御できることが好ましい。したがって、形成にあたっては、所望の膜厚を実現し、透明性に優れた低抵抗の膜を形成できる方法を選択することが好ましい。

[0109] 図４に示すように、第１の透明電極１０３は基板１０２の上に配置される。そして、第１の透明電極１０３の上には、本発明のコート膜１０５が形成されている。コート膜１０５の形成には、上述した本発明のコーティング組成物が用いられる。そして、コート膜１０５は、タッチパネル１０１の操作領域に相当する部分の第１の透明電極１０３の形成領域と非形成の領域を被覆している。

[0110] コート膜１０５の上には、オーバーコート層１０７が設けられている。オーバーコート層１０７は、透明性の高いアクリル樹脂から形成された、有機材料からなる膜である。

[0111] 図４に示すように、第２の透明電極１０４はオーバーコート層１０７の上に配置される。第２の透明電極１０４の上には本発明のコート膜１０６が形成されている。コート膜１０６の形成には、上述した本発明のコーティング組成物が用いられる。そして、コート膜１０６は、タッチパネル１０１の操作領域に相当する部分の透明電極の形成領域と非形成の領域を被覆している。コート膜１０５、１０６は、硬度が高く、第１の透明電極１０３および第２の透明電極１０４との密着性に優れる。そして、本発明のコート膜１０６は、無機の金属酸化物を主な成分とするが、オーバーコート層１０７上でクラックを発生させることは無い。すなわち、コート膜１０６は、第２の透明電極１０４とともに有機材料からなる膜であるオーバーコート層１０７を被覆するよう形成されても、内部にクラックを発生させることが無い。

[0112] タッチパネル１０１においては、第１の透明電極１０３と第２の透明電極

１０４の各透明電極パターンが見立たないように、コート膜１０５、１０６の屈折率と膜厚とを選択することができる。具体的には、コート膜１０５、１０６の屈折率は１．５０より大きく１．７０以下の範囲内であることが好ましく、膜厚は４０ｎｍ～１７０ｎｍの範囲内であることが好ましい。そして、コート膜１０５、１０６の屈折率が１．５０より大きく１．６０より小さい場合、膜厚は６０ｎｍ～１５０ｎｍの範囲内であることがより好ましい。また、コート膜１０５、１０６の屈折率が１．６０以上で１．７０以下の範囲内である場合、膜厚は４０ｎｍ～１７０ｎｍの範囲内であることがより好ましい。

[0113] タッチパネル１０１においては、例えば、第１の透明電極１０３および第２の透明電極１０４は、それぞれ膜厚２８ｎｍのＩＴＯからなる。この場合、コート膜１０５、１０６は、それぞれ、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドとを含む本発明のコーティング組成物から形成されたものであり、屈折率は１．５２、膜厚は１００ｎｍである。

[0114] 図４に示すように、コート膜１０６の上には、アクリル系の透明接着剤からなる接着層１０８が設けられている。タッチパネル１０１は、この接着層１０８を介して、ディスプレイパネル１１０が取り付けられている。

[0115] 以上の構成を有するタッチパネル１０１では、操作領域のいずれかの箇所に導電体である指が触れると、指先と、第１の透明電極１０３および第２の透明電極１０４との間の静電容量結合によってコンデンサが形成される。したがって、指先の接触位置における電荷の変化を捉えることで、いずれの箇所に指が触れたかを検出することができる。

[0116] タッチパネル１０１では、第１の透明電極１０３と第２の透明電極１０４の上に設けられたコート膜１０５、１０６の効果により、高信頼性が実現される。そして、操作領域において透明電極パターンが目立つことを抑制することも可能である。

[0117] 図５および図６は、本発明のタッチパネルのさらに別の例の構造を示す図である。図５は本発明のタッチパネルのさらに別の例の構造を模式的に示す

平面図である。図６は図５のＢ１－Ｂ１’線に沿う断面図である。

[0118] 図５に示すように、タッチパネル２０１は、透明な基板２０２を用いて構成され、基板２０２の操作領域に透明電極パターンが形成されている。すなわち、基板２０２の一面に形成されたＸ方向の座標を検出するための第１の透明電極２０３と、基板２０２の他面に形成されたＹ方向の座標を検出するための第２の透明電極２０４とを有する。尚、以下の説明においては、基板２０２の一方の面が上方、基板２０２の他方の面が下方になる。そして、この場合、基板２０２の他方の面がディスプレイパネル２１０に装着される側の面となる。

[0119] 基板２０２は誘電体基板である。基板２０２の材料としては、ガラス、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、トリアセチルセルロース樹脂などの透明材料が使用される。特に、本発明のコート膜２０５、２０６の形成に好適な耐熱性と耐薬品性能を備えた材料を選択することが好ましい。基板２０２の厚みは、ガラスであれば約０．１ｍｍ～２ｍｍとすることができ、樹脂フィルムであれば１０μｍ～２０００μｍとすることができる。

[0120] 図５に示すように、第１の透明電極２０３と第２の透明電極２０４は、それぞれ細長い長方形の電極からなる。第１の透明電極２０３はＹ方向に伸び、第２の透明電極２０４はＸ方向に伸び、それぞれストライプ状に一定間隔で配設されている。また、第１の透明電極２０３と第２の透明電極２０４は、互いに直交するように配設されており、全体として格子状となっている。

[0121] 第１の透明電極２０３および第２の透明電極２０４は、少なくとも可視光に対する透過率が高く、導電性を有する透明電極材料を用いて形成される。このような導電性を有する透明電極材料としては、例えば、ＩＴＯまたはＺｎＯなどを用いることができる。ＩＴＯを用いる場合には、十分な導電性を確保できるよう、厚さを１０～２００ｎｍとすることが好ましい。

[0122] 第１の透明電極２０３と第２の透明電極２０４は、スパッタリング法、真

空蒸着法、イオンプレーティング法、スプレー法、ディップ法またはＣＶＤ法などから、下地となる透明な基板２０２を考慮して最適な方法を選択して形成される。

[0123] 例えば、面状に形成した透明電極をフォトリソグラフィ技術を利用してエッチング法でパターニングする方法、あるいは、有機溶剤に上記材料からなる導電性フィラーなどを分散した塗料を用い、印刷法により直接、所望のパターンに形成する方法などがある。透明電極の形成工程では、膜厚を精度良く制御できることが重要となる。したがって、形成にあたっては、所望の膜厚を実現し、透明性に優れた低抵抗の膜を形成できる方法を選択することが好ましい。

[0124] 図５および図６に示すように、第１の透明電極２０３の上には、コート膜２０５が形成されている。コート膜２０５は、タッチパネル２０１の操作領域に相当する部分の透明電極の形成領域と非形成の領域を被覆している。また、図６に示すように、第２の透明電極２０４上（図では下側になる）にもコート膜２０６が形成されている。コート膜２０６は、タッチパネル２０１の操作領域に相当する部分の透明電極の形成領域と非形成の領域を被覆している。コート膜２０５、２０６は、硬度が高く、第１の透明電極２０３および第２の透明電極２０４との密着性に優れる。

[0125] コート膜２０５、２０６の形成には、金属アルコキシドをアルミニウム塩の存在下に有機溶媒中で加水分解・縮合し、さらに析出防止剤を添加して得られる、上述の本発明のコーティング組成物が用いられる。

[0126] タッチパネル２０１においては、第１の透明電極２０３と第２の透明電極２０４の各透明電極パターンが見立たないように、コート膜２０５、２０６の屈折率と膜厚が選択することができる。具体的には、コート膜２０５、２０６の屈折率はそれぞれ１．５０より大きく１．７０以下の範囲内であることが好ましく、膜厚はそれぞれ４０ｎｍ～１７０ｎｍの範囲内であることが好ましい。そして、コート膜２０５、２０６の屈折率が１．５０より大きく１．６０より小さい場合、膜厚は６０ｎｍ～１５０ｎｍの範囲内であること

がより好ましい。また、コート膜２０５、２０６の屈折率が１．６０以上で１．７０以下の範囲内である場合、膜厚は４０ｎｍ～１７０ｎｍの範囲内であることがより好ましい。

[0127] タッチパネル２０１においては、例えば、第１の透明電極２０３および第２の透明電極２０４は、それぞれ膜厚２８ｎｍのＩＴＯからなる。この場合、コート膜２０５、２０６は、それぞれ、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドとを用いて調製されたコーティング組成物から形成されたものであり、屈折率は１．５２、膜厚は１００ｎｍである。

[0128] 図６に示すように、基板２０２の一方の面には、アクリル系の透明接着剤からなる接着層２０８が設けられている。また、接着層２０８の上には、透明な樹脂から構成されたカバーフィルム２０７が接着されている。尚、図５では、カバーフィルム２０７を省略している。

[0129] カバーフィルム２０７は、第１の透明電極２０３およびコート膜２０５の保護膜として機能する。尚、カバーフィルム２０７の代わりに、透明樹脂をコーティングしても良い。この場合は、接着層２０８を不要とすることができる。

基板２０２の他方の面には、アクリル系の透明接着剤からなる接着層２０９を介して、ディスプレイパネル１１０が取り付けられている。

[0130] 図６では詳細を省略しているが、ディスプレイパネル２１０は、公知の表示装置と同様の構成とすることができる。例えば、液晶表示装置の場合、ディスプレイパネル２１０は、２枚の透明基板の間に液晶層が挟持された構造とすることができる。各透明基板の液晶層に接する側とは反対の側には、それぞれ偏光板を設けることができる。また、各透明基板には、液晶の状態を制御するためにセグメント電極やコモン電極を形成することができる。そして、液晶層は、各透明基板とシール材とによって封止される。

[0131] タッチパネル２０１においては、第１の透明電極３と第２の透明電極４の端部には、それぞれ端子（図示されない）が設けられており、その端子から複数の引き出し配線（図示されない）が引き出される。引き出し配線は、銀

、アルミニウム、クロム、銅またはこれらを含む合金などを使用した不透明な金属配線とすることができる。引き出し配線は、第１の透明電極２０３と第２の透明電極２０４への電圧印加や、タッチ位置を検出する制御回路（図示されない）に接続される。

[0132] 以上の構成を有するタッチパネル２０１では、操作領域のいずれかの箇所に導電体である指が触れると、指先と、第１の透明電極２０３および第２の透明電極２０４との間の静電容量結合によってコンデンサが形成される。したがって、指先の接触位置における電荷の変化を捉えることで、いずれの箇所に指が触れたかを検出することができる。

[0133] タッチパネル２０１では、第１の透明電極２０３と第２の透明電極２０４の上に設けられたコート膜２０５、２０６の効果により、操作領域において透明電極パターンが目立つことが抑制されている。

[0134] 以上のように、本実施形態のタッチパネルのさらに別の例では、上記した例と異なり、層間絶縁膜やオーバーコート層など、アクリル樹脂などからなる有機膜の上に本発明のコート膜を設ける構造とはなっていない。本発明のコート膜はこうしたタッチパネルの例に対しても、高強度の電極の保護膜として有効に機能する。そして、透明電極パターンが目立つことを防止する。

[0135] 以上、本発明のタッチパネルについて説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。ＩＴＯなどの透明電極を用いる多様なタイプのタッチパネルに対し、その透明電極上に保護膜として、本発明のコート膜を適用することが可能である。そして、高信頼性を実現する。併せて、透明電極が目立つことを抑制することもできる。そのとき、本発明のコート膜は、タッチパネル内に設けられた各種の有機膜上に形成されても、内部にクラックなど発生させることが無い。

実施例

[0136] 以下、実施例にしたがって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0137] [実施例で用いる略記号]

以下の実施例などで用いる略記号の意味は、次の通りである。

ＴＥＯＳ：テトラエトキシシラン

Ｃ１８：オクタデシルトリエトキシシラン

ＭＰＳ：γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン

ＧＰＳ：γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

ＵＰＳ：γ－ウレイドプロピルトリエトキシシラン

ＡＰＳ：γ－アミノプロピルトリエトキシシラン

ＡＣＰＳ：γ－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン

ＭＰＭＳ：γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

ＭＴＥＳ：メチルトリエトキシシラン

ＴＩＰＴ：テトライソプロポキシチタン

ＡＮ：硝酸アルミニウム九水和物

ＥＧ：エチレングリコール

ＨＧ：２－メチル－２，４－ペンタンジオール（別称：ヘキシレングリコール）

ＢＣＳ：２－ブトキシエタノール（別称：ブチルセロソルブ）

ＩＰＡ：２－プロパノール

[0138] ＜合成例１＞（コーティング組成物Ｋ１の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ　１２．７ｇ、水３．０ｇを加えて撹拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ　１３．６ｇ、ＨＧ　３８．８ｇ、ＢＣＳ　３６．８ｇ、ＴＥＯＳ　２１．７ｇ、ＧＰＳ　１０．６ｇを入れ、室温条件下で３０分撹拌して、Ａ１液を得た。

[0139] ３００ｍＬ容量のフラスコ中に、チタンアルコキシドとしてＴＩＰＴ　４．７ｇを入れ、そこにＨＧ　５８．２ｇを加え、室温条件下で３０分間撹拌して、Ａ２液を得た。

次いで、上述のＡ１液とＡ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ１を得た。

[0140] ＜合成例２＞（コーティング組成物Ｋ２の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ　１２．７ｇ、水３．０ｇを加えて攪拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ　１３．７ｇ、ＨＧ　３９．２ｇ、ＢＣＳ　３７．３ｇ、ＴＥＯＳ　２１．７ｇ、ＭＰＳ　８．８ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｂ１液を得た。

[0141] ３００ｍＬ容量のフラスコ中に、チタンアルコキシドとしてＴＩＰＴ　４．７ｇを入れ、そこにＨＧ　５８．９ｇを加え、室温条件下で３０分間撹拌して、Ｂ２液を得た。

次いで、上述のＢ１液とＢ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ２を得た。

[0142] ＜合成例３＞（コーティング組成物Ｋ３の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ　１２．７ｇ、水３．０ｇを加えて攪拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ　１３．６ｇ、ＨＧ　３８．８ｇ、ＢＣＳ　３６．９ｇ、ＴＥＯＳ　２１．７ｇ、ＡＣＰＳ　１０．５ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｃ１液を得た。

[0143] ３００ｍＬ容量のフラスコ中に、チタンアルコキシドとしてＴＩＰＴ　４．７ｇを入れ、そこにＨＧ　５８．２ｇを加え、室温条件下で３０分間撹拌して、Ｃ２液を得た。

次いで、上述のＣ１液とＣ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ３を得た。

[0144] ＜合成例４＞（コーティング組成物Ｋ４の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ　１２．７ｇ、水３．０ｇを加えて攪拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ　１３．５ｇ、ＨＧ　３８．６ｇ、ＢＣＳ　３６．７ｇ、ＴＥＯＳ　２１．７ｇ、ＭＰＭＳ　１１．１ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｄ１液を得た。

[0145] ３００ｍＬフラスコ中にＴＩＰＴ　４．７ｇ、ＨＧ　５７．９ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｄ２液を得た。

次いで、上述のＤ１液とＤ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ４を得た。

[0146] ＜合成例５＞（コーティング組成物Ｋ５の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ　１２．７ｇ、水３．０ｇを加えて攪拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ　１３．９ｇ、ＨＧ　３９．７ｇ、ＢＣＳ　３７．７ｇ、ＴＥＯＳ　１５．５ｇ、ＭＴＥＳ　１３．３ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｅ１液を得た。

[0147] ３００ｍＬフラスコ中にＴＩＰＴ　４．７ｇ、ＨＧ　５９．５ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｅ２液を得た。

次いで、上述のＥ１液とＥ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ５を得た。

[0148] ＜合成例６＞（コーティング組成物Ｋ６の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ　１２．７ｇ、水３．０ｇを加えて攪拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ　１３．４ｇ、ＨＧ　３８．３ｇ、ＢＣＳ　３６．４ｇ、ＴＥＯＳ　２１．７ｇ、ＭＰＭＳ　９．３ｇ、Ｃ１８　３．１ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｆ１液を得た。

[0149] ３００ｍＬフラスコ中にＴＩＰＴ　４．７ｇ、ＨＧ　５７．４ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｆ２液を得た。

次いで、上述のＦ１液とＦ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ６を得た。

[0150] ＜合成例７＞（コーティング組成物Ｋ７の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ　１２．７ｇ、水３．０ｇを加えて攪拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ　１３．５ｇ、ＨＧ　３８．６ｇ、ＢＣＳ　３６．７ｇ、ＴＥＯＳ　１５．５ｇ、ＡＰＳ　１．７ｇ、ＡＣＰＳ　６．７ｇ、ＧＰＳ　８．８ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｇ１液を得た。

[0151] ３００ｍＬフラスコ中にＴＩＰＴ　４．７ｇ、ＨＧ　５７．９ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｇ２液を得た。

次いで、上述のＧ１液とＧ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ７を得た。

[0152] ＜合成例８＞（コーティング組成物Ｋ８の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ　１２．７ｇ、水３．０ｇを加えて攪拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ　１３．５ｇ、ＨＧ　３８．５ｇ、ＢＣＳ　３６．６ｇ、ＴＥＯＳ　１５．５ｇ、ＭＰＳ　１．５ｇ、ＡＣＰＳ　１０．５ｇ、ＵＰＳ　５．９ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｈ１液を得た。

[0153] ３００ｍＬフラスコ中にＴＩＰＴ　４．７ｇ、ＨＧ　５７．７ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｈ２液を得た。

次いで、上述のＨ１液とＨ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ８を得た。

[0154] ＜合成例９＞（コーティング組成物Ｋ９の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ　１３．１ｇ、水３．１ｇを加えて攪拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ　１３．３ｇ、ＨＧ　９５．２ｇ、ＢＣＳ　３６．２ｇ、ＴＥＯＳ　１６．３ｇ、ＭＰＭＳ　２２．８ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ９を得た。

[0155] ＜合成例１０＞（コーティング組成物Ｋ１０の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ　１２．１ｇ、水２．８ｇを加えて攪拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ　１３．５ｇ、ＨＧ　５６．７ｇ、ＢＣＳ　３６．８ｇ、ＴＥＯＳ　１３．７ｇ、ＭＰＭＳ　１０．９ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｉ１液を得た。

[0156] ３００ｍＬフラスコ中にＴＩＰＴ　１３．４ｇ、ＨＧ　４０．１ｇを入れ、室温条件下で３０分攪拌して、Ｉ２液を得た。

次いで、上述のＩ１液とＩ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ１０を得た。

[0157] ＜合成例１１＞（コーティング組成物Ｋ１１の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ　１１．８ｇ、水２．８ｇを加えて攪拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ　１３．６ｇ、ＨＧ　４４．８ｇ、ＢＣＳ　３６．８ｇ、ＴＥＯＳ　１０．５ｇ、ＭＰＭＳ　１０．３ｇを入れ、室温条

件下で３０分撹拌して、Ｊ１液を得た。

[0158] ３００ｍＬフラスコ中にＴＩＰＴ １７．４ｇ、ＨＧ ５２．１ｇを入れ、室温条件下で３０分撹拌して、Ｊ２液を得た。

次いで、上述のＪ１液とＪ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ１１を得た。

[0159] ＜合成例１２＞（コーティング組成物Ｋ１２の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ １１．５ｇ、水２．７ｇを加えて撹拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ １３．６ｇ、ＨＧ ３３．５ｇ、ＢＣＳ ３６．９ｇ、ＴＥＯＳ ７．２ｇ、ＭＰＭＳ １０．０ｇを入れ、室温条件下で３０分撹拌して、Ｌ１液を得た。

[0160] ３００ｍＬフラスコ中にＴＩＰＴ ２１．２ｇ、ＨＧ ６３．６ｇを入れ、室温条件下で３０分撹拌して、Ｌ２液を得た。

次いで、上述のＬ１液とＬ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ１２を得た。

[0161] ＜合成例１３＞（コーティング組成物Ｋ１３の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ １２．７ｇ、水３．０ｇを加えて撹拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ １３．７ｇ、ＨＧ ３９．１ｇ、ＢＣＳ ３７．１ｇ、ＴＥＯＳ ３１．１ｇを入れ、室温条件下で３０分撹拌して、Ｍ１液を得た。

[0162] ３００ｍＬフラスコ中にＴＩＰＴ ４．７ｇ、ＨＧ ５８．６ｇを入れ、室温条件下で３０分撹拌して、Ｍ２液を得た。

次いで、上述のＭ１液とＭ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ１３を得た。コーティング組成物Ｋ１３には、上述した一般式（ＩＩ）で示される構造の金属アルコキシドは含有されていない。

[0163] ＜合成例１４＞（コーティング組成物Ｋ１４の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ １２．７ｇ、水３．０ｇを加えて撹拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＥＧ １３．７ｇ、ＨＧ ３９．２ｇ、ＢＣＳ

Entegris, EX1004, p. 972

３７．３ｇ、ＴＥＯＳ　２８．０ｇ、ＭＴＥＳ　２．７ｇを入れ、室温条件下で３０分撹拌して、Ｎ１液を得た。

[0164] ３００ｍＬフラスコ中にＴＩＰＴ　４．７ｇ、ＨＧ　５８．８ｇを入れ、室温条件下で３０分撹拌して、Ｎ２液を得た。

次いで、上述のＮ１液とＮ２液とを混合し、室温条件下で３０分間撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ１４を得た。

コーティング組成物Ｋ１３には、上記した合成例１～合成例１２のコーティング組成物Ｋ１～Ｋ１２に比べ、上述した一般式（ＩＩ）で示される構造の金属アルコキシドが少量しか含有されていないことになる。

[0165] ＜合成例１５＞（コーティング組成物Ｋ１５の合成）

２００ｍＬフラスコ中にＡＮ　１２．７ｇ、水３．０ｇを加えて撹拌し、ＡＮを溶解した。そこに、ＩＰＡ　１４５．６ｇ、ＴＥＯＳ　１５．５ｇ、ＭＰＭＳ　１８．５ｇ、ＴＩＰＴ　４．７ｇを入れ、室温条件下で３０分撹拌した。これにより、コーティング組成物Ｋ１５を得た。

[0166] ＜安定性の評価＞

上述した合成例によるコーティング組成物について、コーティング組成物Ｋ１～Ｋ１２及びＫ１５を、それぞれ、実施例１～実施例１２及び比較例１として、安定性の評価を行った。

安定性の評価方法は、合成したコーティング組成物（Ｋ１～Ｋ１２、Ｋ１５）を用い、孔径０．５マイクロメートルのメンブランフィルタで加圧濾過したのち、室温条件下にて１週間放置する。次いで、シリコン基板（１００）にスピンコーティングにて成膜したとき、シリコン基板上の塗膜に異物が観察されないものを○評価とし、異物が観察されるものを×評価とした。上記の評価結果を表１に示す。

[0167]

[表1]

実施例	コーティング組成物	安定性評価
実施例１	Ｋ１	○
実施例２	Ｋ２	○
実施例３	Ｋ３	○
実施例４	Ｋ４	○
実施例５	Ｋ５	○
実施例６	Ｋ６	○
実施例７	Ｋ７	○
実施例８	Ｋ８	○
実施例９	Ｋ９	○
実施例１０	Ｋ１０	○
実施例１１	Ｋ１１	○
実施例１２	Ｋ１２	○
比較例１	Ｋ１５	×

[0168] ＜コート膜の成膜方法Ｉ＞

上述した合成例によるコーティング組成物を用いて、孔径０．５μｍのメンブランフィルタで加圧濾過し、基板上にスピンコート法により塗膜を形成する。この基板を６０℃に設定されたホットプレート上で３分間加熱し乾燥する。次いで、紫外線照射装置（アイグラフィックス社製　ＵＢ　０１１－３Ａ型）を使用し、高圧水銀ランプ（入力電源１０００Ｗ）を用いて５０ｍＷ／ｃｍ^2（波長３６５ｎｍ換算）の光強度で２分間紫外線照射する。紫外線照射量は６０００ｍＪ／ｃｍ^{2}となる。紫外線照射の後、２５０℃に設定された熱風循環式オーブン内に移し、３０分間焼成する。こうして、基板上にコート膜を成膜する。

[0169] ＜コート膜の成膜方法ＩＩ＞

上述した合成例によるコーティング組成物を用いて、孔径０．５μｍのメンブランフィルタで加圧濾過し、基板上にスピンコート法により塗膜を形成する。この基板を６０℃に設定されたホットプレート上で３分間加熱し乾燥する。次いで、２５０℃に設定された熱風循環式オーブン内に移し、３０分

間焼成する。こうして、基板上にコート膜を成膜する。

[0170] 以上、本実施例のコーティング組成物を用いて本実施例のコート膜を成膜する方法について説明した。次に、本実施例のコート膜の評価について説明する。このとき、上述した合成例によるコーティング組成物Ｋ１～Ｋ８を用い、適当な基板上に、上記成膜方法Ｉにより成膜されたコート膜（ＫＬ１～ＫＬ８)を本発明のコート膜の実施例１３～実施例２０とする。そして、上述した合成例によるコーティング組成物Ｋ９～Ｋ１２を用い、適当な基板上、上記成膜方法ＩＩにより成膜されたコート膜（ＫＬ９～ＫＬ１２)を本発明のコート膜の実施例２１～実施例２４とする。また、上述した合成例によるコーティング組成物Ｋ１３を用い、適当な基板上に、上記成膜方法ＩＩにより成膜されたコート膜（ＫＭ２)をコート膜の比較例２とする。

[0171] ＜屈折率の評価＞

基板には、シリコン基板（１００）を用いた。上述したように、このシリコン基板上に、成膜方法Ｉにより成膜された実施例１３～実施例２０のコート膜、成膜方法ＩＩにより成膜された実施例２１～２４のコート膜、成膜方法ＩＩにより成膜された比較例２および比較例３のコート膜を形成し、屈折率の評価を行った。評価方法は、エリプソメータ（溝尻光学工業所社製、ＤＶＡ－ＦＬＶＷ）を使用し、波長６３３ｎｍにおける屈折率を測定することにより行った。

各コート膜の評価結果を、各コート膜形成に使用したコーティング組成物とともに、下記の表２に示す。

[0172] ＜クラック評価＞

ガラス基板上に、膜厚２μｍのアクリル膜を形成した。アクリル膜の形成は、次のようにして行った。まず、アクリル材料組成物を、孔径０．５μｍのメンブランフィルタで加圧濾過し、ガラス基板全面にスピンコート法により塗膜を形成した。次いで、この基板をホットプレート上で２分間加熱乾燥した後、熱風循環式オーブン内に移し、３０分間焼成した。これにより、ガラス基板上にアクリル膜が形成された。

[0173] 上記のアクリル膜の上に、成膜方法Ｉまたは成膜方法ＩＩにより、膜厚１００ｎｍの厚さでコート膜を形成する。

そして、アクリル膜の形成されたガラス基板上に、成膜方法Ｉにより成膜された実施例１３～実施例２０のコート膜、成膜方法ＩＩにより成膜された実施例２１～２４のコート膜、成膜方法ＩＩにより成膜された比較例２のコート膜を形成し、コート膜のクラック評価を行った。

[0174] クラック評価の評価基準については、基板上のコート膜において、クラックを生じないものを◎評価とし、面内は生じないがエッジのみクラックが生じるものを○評価とし、全面にクラックが生じるものを×評価とした。

評価の結果、比較例２のコート膜に比べ、実施例１３～実施例２４のコート膜は、クラックの発生において改善が見られることが分かった。

[0175] [表2]

実施例	コート膜	コーティング組成物	成膜法	屈折率評価	クラック評価
実施例１３	ＫＬ１	Ｋ１	Ｉ	１．５１	○
実施例１４	ＫＬ２	Ｋ２	Ｉ	１．５１	◎
実施例１５	ＫＬ３	Ｋ３	Ｉ	１．５２	◎
実施例１６	ＫＬ４	Ｋ４	Ｉ	１．５２	◎
実施例１７	ＫＬ５	Ｋ５	Ｉ	１．４８	○
実施例１８	ＫＬ６	Ｋ６	Ｉ	１．５２	◎
実施例１９	ＫＬ７	Ｋ７	Ｉ	１．５２	◎
実施例２０	ＫＬ８	Ｋ８	Ｉ	１．５２	◎
実施例２１	ＫＬ９	Ｋ９	ＩＩ	１．４９	◎
実施例２２	ＫＬ１０	Ｋ１０	ＩＩ	１．５５	○
実施例２３	ＫＬ１１	Ｋ１１	ＩＩ	１．６０	○
実施例２４	ＫＬ１２	Ｋ１２	ＩＩ	１．６５	○
比較例２	ＫＭ２	Ｋ１３	ＩＩ	１．５０	×

[0176] ＜透明導電膜基板＞

基板上にパターニングされた透明導電膜が成膜された透明導電膜基板を準備する。基板にはガラス基板を用い、透明導電膜にはＩＴＯを用いる。この

透明導電膜基板としては、上述した本発明のタッチパネル１に使用した透明導電膜基板１４の使用が可能である。ここでは、ＩＴＯの膜厚は２８ｎｍとした。

[0177] ＜タッチパネルの作製＞

ＩＴＯの膜厚が２８ｎｍである上記の透明導電膜基板上に、実施例２０のコート膜ＫＬ８を１００ｎｍの膜厚で成膜した基板を作製した。この基板上に光学接着剤を塗布し、０．７ｍｍの素ガラスを貼り合わせた。次いで、紫外線照射装置（アイグラフィックス社製　ＵＢ　０１１－３Ａ型）を使用し、高圧水銀ランプ（入力電源１０００Ｗ）を用いて、５０ｍＷ／ｃｍ^2（波長３６５ｎｍ換算）の光強度で８０秒間紫外線照射した。これにより、光学接着剤を硬化させて、特性評価用のタッチパネルとして実施例２５のタッチパネルを作製した。

[0178] 次に、コート膜として、実施例２０のＫＬ８に代えて、実施例２２のコート膜ＫＬ１０を用いた以外は上記と同様の作製方法により、実施例２６のタッチパネルを作製した。また、コート膜として、実施例２０のＫＬ８に代えて、実施例２３のコート膜ＫＬ１１を用いた以外は上記と同様の作製方法により、実施例２７のタッチパネルを作製した。また、コート膜として、実施例２０のＫＬ８に代えて、実施例２４のコート膜ＫＬ１２を用いた以外は上記と同様の作製方法により、実施例２８のタッチパネルを作製した。

[0179] さらに、上記透明導電膜基板上に、コーティング組成物Ｋ１２を用いて、上記成膜方法Ｉによりコート膜を成膜し、それ以外は上記実施例２５の場合と同様にして、実施例２９のタッチパネルを作製した。尚、コーティング組成物Ｋ１２を用いて成膜方法Ｉにより成膜したコート膜について、上記と同様の評価方法により測定した屈折率は、１．７０であった。

[0180] そして、比較評価用に、コート膜として、実施例２０のＫＬ８に代えて、比較例２のコート膜ＫＭ２を用いた以外は上記と同様の作製方法により、比較例３のタッチパネルを作製した。また、上述した透明導電膜基板を用い、コート膜を成膜せず、それ以外は上記と同様の作製方法により、比較例４の

タッチパネルを作製した。したがって、比較例４の評価用のタッチパネルは透明電極上にコート膜が形成されていない。

[0181] ＜電極パターン見え評価＞

実施例２５～実施例２９および比較例３、４の評価用のタッチパネルを用い、ＩＴＯの電極パターンが目立つかどうかの評価をする、電極パターン見えの評価を行った。

[0182] 評価方法としては、各タッチパネルを黒い布の上に置き、上部からライトを照らした状態で、目視にて観察を行った。そして、比較例４のタッチパネルにおいて、透明電極パターンが見えることを確認した上、他のタッチパネルを観察する。それらの観察の結果、透明電極パターンが見えないものを◎評価とした。そして、透明電極パターンは見えるが、その程度が、コート膜を有しない比較例４のタッチパネルに比べ改善されているものを○評価とし、比較例４のタッチパネルに比べ改善のされていないものを×評価とした。

実施例２５～実施例２９並びに比較例３、４の評価用のタッチパネルについて、電極パターン見え評価の結果をまとめ、表３に示す。

[0183] [表3]

	被膜	屈折率	電極パターン見え
実施例２５	ＫＬ８	１．５２	○
実施例２６	ＫＬ１０	１．５５	◎
実施例２７	ＫＬ１１	１．６０	◎
実施例２８	ＫＬ１２	１．６５	◎
実施例２９	ＫＬ１３	１．７０	○
比較例３	ＫＭ２	１．５０	×
比較例４	—	—	—

[0184] 以上の評価の結果、表１より、コーティング組成物は金属硝酸塩および析出防止剤を含むことにより、安定性が向上することが分かった。

表２より、コーティング組成物に含有される金属アルコキシドの構造と組成を適切に制御することにより、それから形成されるコート膜は、アクリル

樹脂などからなる有機薄膜上でもクラックが生じない、安定な膜として形成されることが分かった。

[0185] 表３より、適切に制御された屈折率のコート膜を電極上に形成することにより、タッチパネルでは電極パターン見えを抑制できることが分かった。

本実施例のコート膜は、いずれも５Ｈ以上の硬度を示し、これは、一般的な有機アクリル材料が３Ｈ未満に比べて顕著に高い硬度である。

産業上の利用可能性

[0186] 本発明のコーティング組成物は、屈折率の制御された高い強度のコート膜を提供でき、そのコート膜を用いたタッチパネルでは、電極のパターンが目立つことがない。したがって、優れた見栄えと高い信頼性が求められる表示デバイス用のタッチパネルとして有用である。

[0187] なお、２０１１年１月２０日に出願された日本特許出願２０１１－０１０１６４号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0188] １、１０１、２０１　タッチパネル

２、１０２、２０２　基板

３、１０３、２０３　第１の透明電極

４、１０４、２０４　第２の透明電極

５、６、１０５、１０６、２０５、２０６　コート膜

９、１０８、２０８、２０９　接着層

１０、１１０、２１０　ディスプレイパネル

１１　引き出し配線

１４　透明導電膜基板

１８　交差部

１９　層間絶縁膜

２０　架橋電極

２１　パッド部

３０　タッチパネル基板

１０７　オーバーコート層

２０７　カバーフィルム

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Ｉ）で示される第１の金属アルコキシドと、下記一般式（ＩＩ）で示される第２の金属アルコキシドと、下記一般式（ＩＩＩ）で示される金属塩と、有機溶媒と、水と、析出防止剤と、を含有することを特徴とするタッチパネル用コーティング組成物。

$M^1(OR^1)_n$ （Ｉ）

（式中、M^1は、珪素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、タンタル（Ｔａ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ホウ素（Ｂ）、アルミニウム（Ａｌ）、マグネシウム（Ｍｇ）および亜鉛（Ｚｎ）よりなる群から選択された少なくとも１の金属を表し、R^1は、炭素数１～５のアルキル基を表し、ｎは、M^1の価数２～５を表す。）

$R^2_l M^2(OR^3)_{m-l}$ （ＩＩ）

（式中、M^1は、珪素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、タンタル（Ｔａ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ホウ素（Ｂ）、アルミニウム（Ａｌ）、マグネシウム（Ｍｇ）および亜鉛（Ｚｎ）よりなる群から選択された少なくとも１の金属を表す。R^2は、水素原子またはフッ素原子で置換されてもよく、且つ、ハロゲン原子、ビニル基、グリシドキシ基、メルカプト基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、イオシアネート基、アミノ基またはウレイド基で置換されていてもよく、且つ、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基を表す。R^3は、炭素数１～５のアルキル基を表す。ｍは、M^2の価数２～５を表し、ｌは、ｍの価数が３の場合１または２であり、ｍの価数が４の場合１～３であり、ｍの価数が５の場合１～４である。）

$M^3(X)_k$ （ＩＩＩ）

（式中、M^3は、アルミニウム（Ａｌ）、インジウム（Ｉｎ）、亜鉛（Ｚｎ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ビスマス（Ｂｉ）、ランタン（Ｌａ）、タンタル（Ｔａ）、イットリウム（Ｙ）およびセリウム（Ｃｅ）よりなる群から選択された少なくとも１の金属を表し、Ｘは、塩酸

、硝酸、硫酸、酢酸、蓚酸、スファミン酸、スルホン酸、アセト酢酸若しくはアセチルアセトナートの残基、またはこれらの塩基性塩を表し、ｋは、M^3の価数を表す。）

[請求項2] 第２の金属アルコキシドの含有量は、第１の金属アルコキシドと第２の金属アルコキシドとを合わせた全金属アルコキシドに対して、１５モル％以上である請求項１に記載のタッチパネル用コーティング組成物。

[請求項3] 析出防止剤は、Ｎ－メチル－ピロリドン、エチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールおよびこれらの誘導体よりなる群から選択された少なくとも１以上である請求項１または２に記載のタッチパネル用コーティング組成物。

[請求項4] 金属塩の金属原子（M^3）と、第１の金属アルコキシドおよび第２の金属アルコキシドの金属原子（M^1およびM^2）とのモル比は、

$0.01 \leqq M^3/(M^1+M^2+M^3) \leqq 0.7$

である請求項１～３のいずれかに記載のタッチパネル用コーティング組成物。

[請求項5] 第１の金属アルコキシドは、シリコンアルコキシドまたはその部分縮合物と、チタンアルコキシドとの混合物である請求項１～４のいずれかに記載のタッチパネル用コーティング組成物。

[請求項6] 前記金属塩は、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属酢酸塩、金属塩化物、金属蓚酸塩、金属スファミン酸塩、金属スルホン酸塩、金属アセト酢酸塩、金属アセチルアセトナートまたはこれらの塩基性塩である請求項１～５のいずれかに記載のタッチパネル用コーティング組成物。

[請求項7] 前記有機溶媒は、アルキレングリコール類またはそのモノエーテル誘導体を含む請求項１～６のいずれかに記載のコーティング組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれかに記載のタッチパネル用コーティング組成物を用いて成膜されたコート膜。

[請求項9] 屈折率が１．５２～１．７０であり、膜厚が４０ｎｍ～１７０ｎｍである請求項８に記載のコート膜。

[請求項10] 基板の操作領域に透明電極のパターンが形成されたタッチパネルであって、請求項８または９に記載のコート膜を前記透明電極のパターンの少なくとも一部の上に配したことを特徴とするタッチパネル。

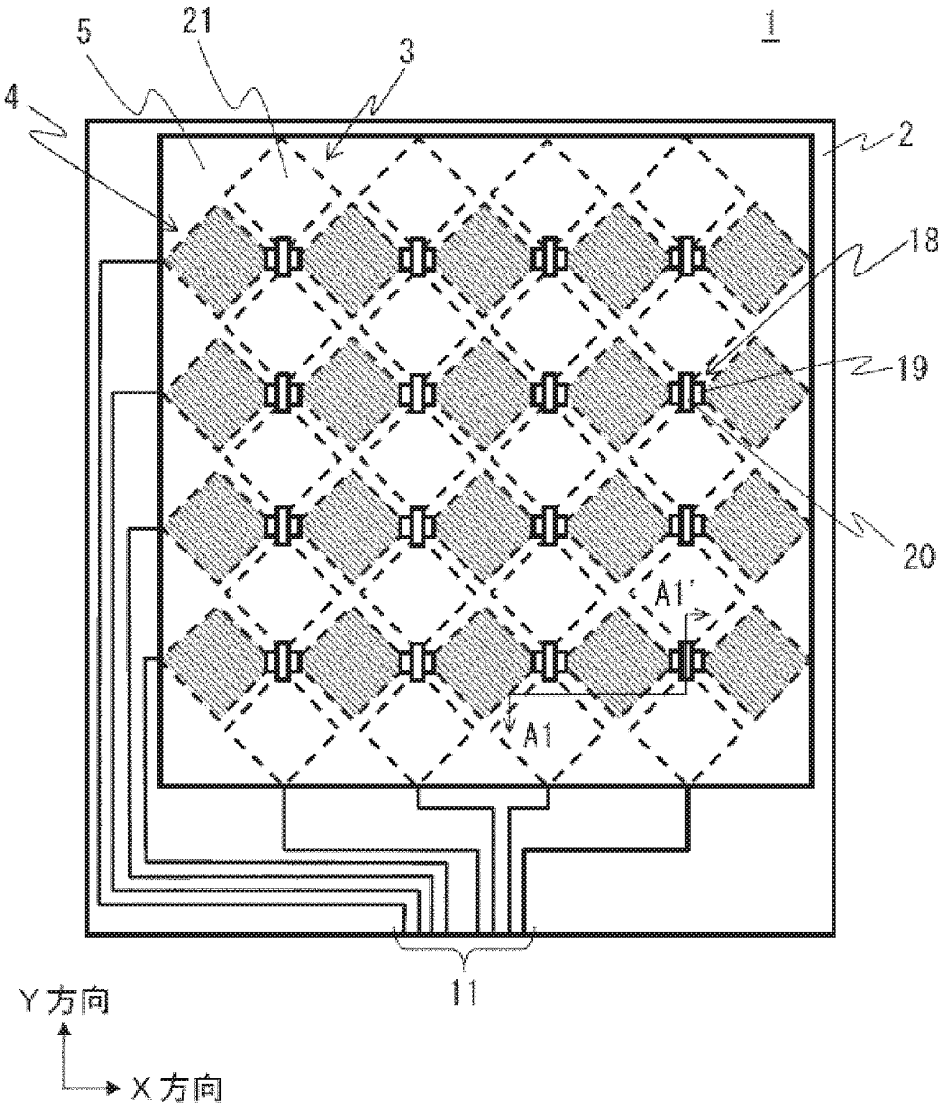
[請求項11] 前記透明電極パターンは、少なくとも２つの異なる方向の位置を検出するための第１の透明電極パターンと、第２の透明電極パターンとを有して構成され、

前記第１の透明電極パターンと前記第２の透明電極パターンの少なくとも一部は、前記基板の操作領域で重畳するとともに、この重畳する部分の前記第１の透明電極パターンと前記第２の透明電極パターンとの間には有機材料からなる膜が配置されており、

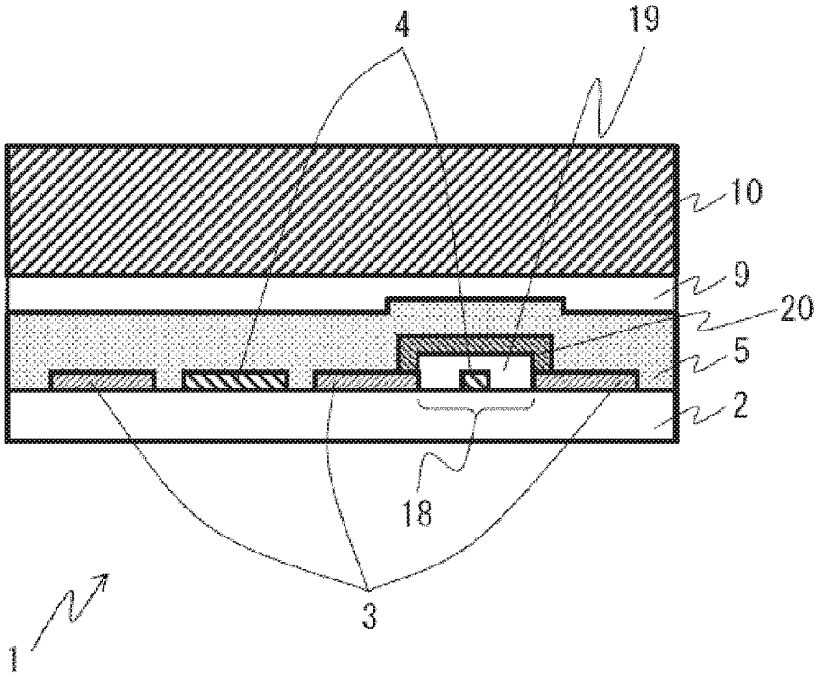
前記コート膜は、前記第１の透明電極パターンまたは前記第２の透明電極パターンの少なくとも一部とともに前記有機材料からなる膜の少なくとも一部を被覆するよう構成された請求項１０に記載のタッチパネル。

[請求項12] 前記第１の透明電極パターンと前記第２の透明電極パターンとが重畳する部分は、前記基板の操作領域に複数あり、これら複数の重畳する部分のそれぞれにおいて、前記重畳する部分の面積より大きい面積の前記有機材料からなる膜が配置されている請求項１１に記載のタッチパネル。

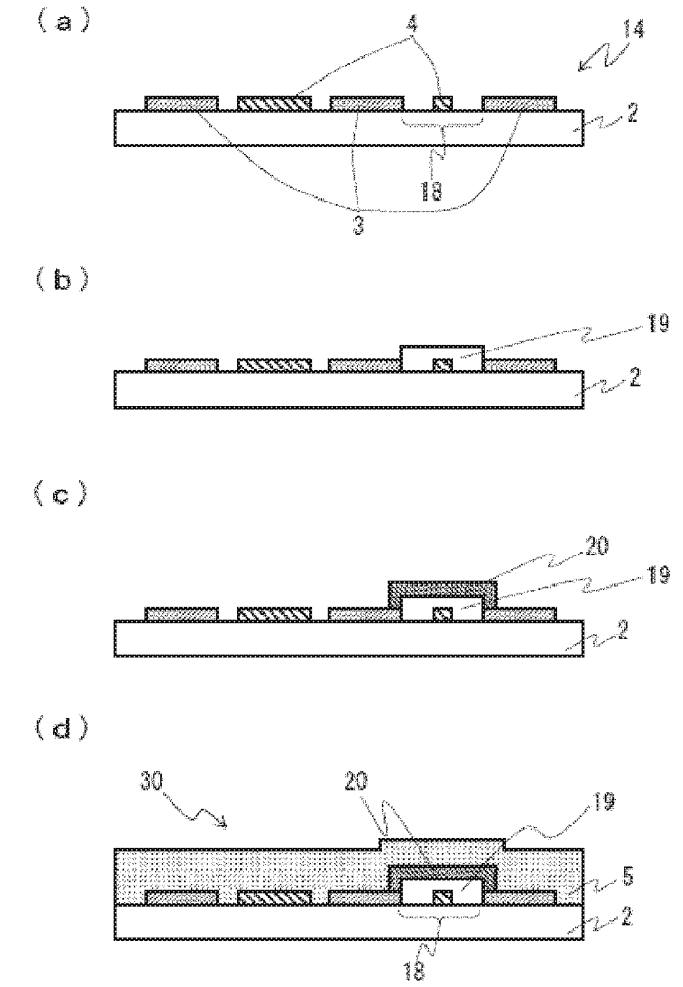
[図1]



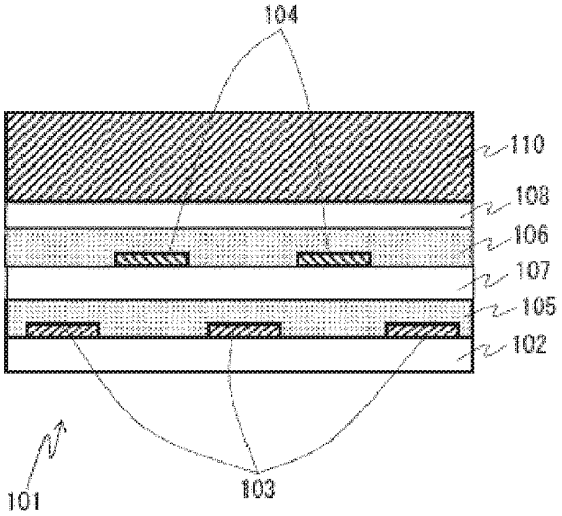
[図2]



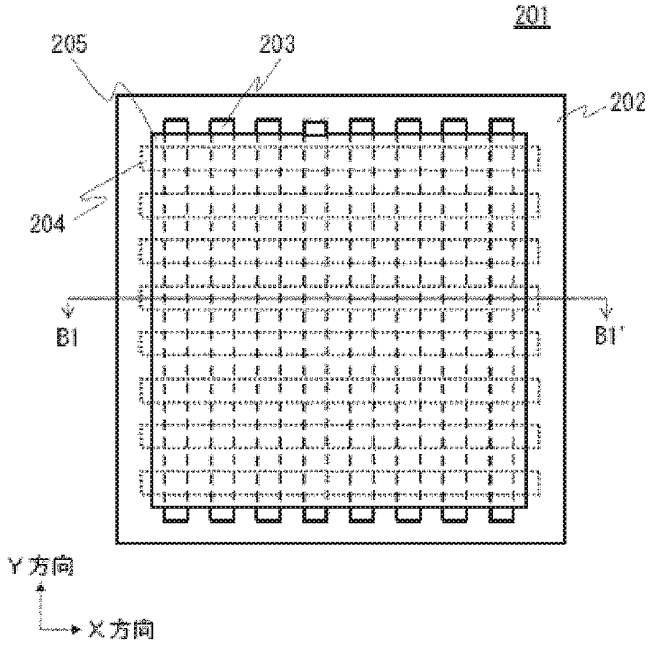
[図3]


(a)
4
14
2
18
3
(b)
19
2
(c)
20
19
2
(d)
30
20
19
5
2
18

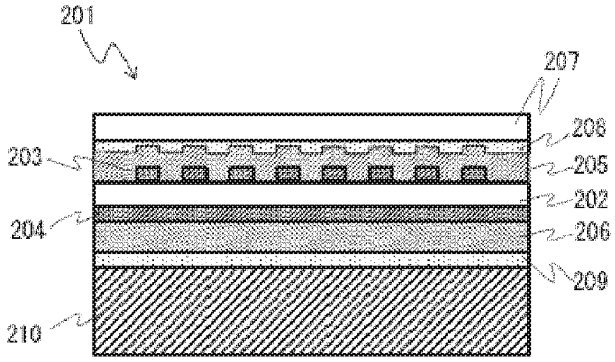
[図4]


104
110
108
106
107
105
102
101
103

[図5]


201
205
203
202
204
B1
B1'
Y方向
X方向

[図6]


201
207
208
203
205
202
204
206
209
210

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/051251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G06F3/041(2006.01)i, *C09D183/00*(2006.01)i, *C09D185/00*(2006.01)i,
G06F3/044(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)
B32B1/00-B32B43/00, C09D1/00-C09D201/10, G06F3/00-G06F3/18

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 6-33000 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 08 February 1994 (08.02.1994), claims; paragraph [0001] (Family: none)	1-9 1-12
X Y	JP 2-258646 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 19 October 1990 (19.10.1990), claims; page 2, upper right & EP 374754 A1 & NO 8905079 A & US 5091009 A & KR 130759 B1	1-9 1-12

☒ 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
13 April, 2012 (13.04.12)	24 April, 2012 (24.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/051251

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-188363 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 30 July 1993 (30.07.1993), claims; paragraph [0001]; examples & EP 552131 A1 & CA 2087306 A & TW 215103 A & US 5384356 A & KR 256918 B1	1-9 1-12
X Y	JP 6-242432 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 02 September 1994 (02.09.1994), claims; paragraph [0001] & EP 611812 A2 & TW 293094 A & US 5700391 A & KR 306978 B1	1-9 1-12
X Y	WO 2007/020781 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 February 2007 (22.02.2007), claims; paragraphs [0002], [0072] & CN 101243149 A & KR 2008034887 A & TW 200712146 A	1-9 1-12
Y	JP 2001-235604 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 31 August 2001 (31.08.2001), claims; paragraph [0001] & EP 1108692 A1 & US 2001/0012565 A1 & KR 2001070303 A & TW 468053 A	1-12
Y	WO 2010/001949 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims; paragraphs [0007], [0056], [0103] & TW 201012882 A & KR 2011030493 A	1-12
Y	JP 2010-160670 A (Seiko Epson Corp.), 22 July 2010 (22.07.2010), claims; fig. 1 to 14 & US 2010/0171718 A1	1-12
Y	JP 2010-28115 A (Samsung Mobile Display Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims & US 2010/0013745 A1 & EP 2148264 A2 & CN 101635304 A & KR 2010010019 A	1-12

Entegris, EX1004, p. 989

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５１２５１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G06F3/041(2006.01)i, C09D183/00(2006.01)i, C09D185/00(2006.01)i, G06F3/044(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.　B32B1/00～B32B43/00, C09D1/00～C09D201/10, G06F3/00～G06F3/18

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４　２０１２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　６－３３０００　Ａ （日産化学工業株式会社） １９９４．０２．０８， [特許請求の範囲],[0001] （ファミリーなし）	１～９ １～１２

☑　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
１３．０４．２０１２	２４．０４．２０１２

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）　４Ｚ　９２８５
安　藤　達　也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００９年７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
Ｘ Ｙ	ＪＰ　２－２５８６４６　Ａ （日産化学工業株式会社） １９９０．１０．１９， 特許請求の範囲，２ページ右上 ＆ＥＰ　３７４７５４　Ａ１ ＆ＮＯ　８９０５０７９　Ａ ＆ＵＳ　５０９１００９　Ａ ＆ＫＲ　１３０７５９　Ｂ１	１～９ １～１２
Ｘ Ｙ	ＪＰ　５－１８８３６３　Ａ （日産化学工業株式会社） １９９３．０７．３０， [特許請求の範囲]，[0001]，[実施例] ＆ＥＰ　５５２１３１　Ａ１ ＆ＣＡ　２０８７３０６　Ａ ＆ＴＷ　２１５１０３　Ａ ＆ＵＳ　５３８４３５６　Ａ ＆ＫＲ　２５６９１８　Ｂ１	１～９ １～１２
Ｘ Ｙ	ＪＰ　６－２４２４３２　Ａ （日産化学工業株式会社） １９９４．０９．０２， [特許請求の範囲]，[0001] ＆ＥＰ　６１１８１２　Ａ２ ＆ＴＷ　２９３０９４　Ａ ＆ＵＳ　５７００３９１　Ａ ＆ＫＲ　３０６９７８　Ｂ１	１～９ １～１２
Ｘ Ｙ	ＷＯ　２００７／０２０７８１　Ａ１ （日産化学工業株式会社） ２００７．０２．２２， 請求の範囲，[0002]，[0072] ＆ＣＮ　１０１２４３１４９　Ａ ＆ＫＲ　２００８０３４８８７　Ａ ＆ＴＷ　２００７１２１４６　Ａ	１～９ １～１２

Entegris, EX1004, p. 991

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　２００１－２３５６０４　Ａ （日産化学工業株式会社） ２００１．０８．３１， [特許請求の範囲][0001] ＆ＥＰ　１１０８６９２　Ａ１ ＆ＵＳ　２００１／００１２５６５　Ａ１ ＆ＫＲ　２００１０７０３０３　Ａ ＆ＴＷ　４６８０５３　Ａ	１～１２
Ｙ	ＷＯ　２０１０／００１９４９　Ａ１ （出光興産株式会社） ２０１０．０１．０７， 請求の範囲，[0007]，[0056]，[0103] ＆ＴＷ　２０１０１２８８２　Ａ ＆ＫＲ　２０１１０３０４９３　Ａ	１～１２
Ｙ	ＪＰ　２０１０－１６０６７０　Ａ （セイコーエプソン株式会社） ２０１０．０７．２２， [特許請求の範囲]，[図１]～[図１４] ＆ＵＳ　２０１０／０１７１７１８　Ａ１	１～１２
Ｙ	ＪＰ　２０１０－２８１１５　Ａ （三星モバイルディスプレイ株式會社） ２０１０．０２．０４， [特許請求の範囲] ＆ＵＳ　２０１０／００１３７４５　Ａ１ ＆ＥＰ　２１４８２６４　Ａ２ ＆ＣＮ　１０１６３５３０４　Ａ ＆ＫＲ　２０１００１００１９　Ａ	１～１２

Entegris, EX1004, p. 992

Espacenet

Bibliographic data: WO2017163922 (A1) — 2017-09-28

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

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 (KR)**; **G03F7/0043 (EP, US)**; **G03F7/09 (US)**; **G03F7/16 (EP)**; **G03F7/20 (KR)**; **G03F7/2059 (EP)**; **G03F7/26 (KR)**; **G03F7/322 (US)**; Y02P70/521 (EP)

Application number: WO2017JP09652 20170310 Global Dossier

Priority number (s): JP20160060952 20160324

Also published as: EP3435158 (A1) EP3435158 (A4) JPWO2017163922 (A1) KR20180100631 (A) TW201734639 (A) more

Abstract of WO2017163922 (A1)

Provided are: an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition capable of forming a pattern exhibiting excellent resolution and few residual defects; a method for purifying an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition; a pattern-forming method that includes the method for purifying an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition; and a method for producing an electronic device. Thus, an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition that contains a metal cation and a ligand, wherein the number of in-liquid particles having a particle diameter of 0.15μm or less in 1mL of the composition is 10 or fewer.

Entegris, EX1004, p. 993

(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 2017/163922 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/JP2017/009652

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 10 日(10.03.2017)

(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 2016-060952 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４０００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　ＭＯ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, 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、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法

(57) **Abstract**: Provided are: an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition capable of forming a pattern exhibiting excellent resolution and few residual defects; a method for purifying an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition; a pattern-forming method that includes the method for purifying an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition; and a method for producing an electronic device. Thus, an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition that contains a metal cation and a ligand, wherein the number of in-liquid particles having a particle diameter of 0.15μm or less in 1mL of the composition is 10 or fewer.

(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、感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法、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。金属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は、組成物１ｍＬ中に含まれる粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数が１０個以下である感活性光線性又は感放射線性組成物である。

WO 2017/163922 A1

Entegris, EX1004, p. 994

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、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、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及び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。

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

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及び２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、上記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、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＞

金属原子を含む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、感活性光線性又は感放射線性組成物１ｍＬ中に含まれる

粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数が１０個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、金属原子を含むカチオン、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＞～＜４＞のいずれか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＞～＜４＞のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

＜７＞

感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法であって、

金属原子を含む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溶液を、ポリエチレン系樹脂のフィルターを用いて循環濾過することを含み、

前記循環濾過後の感活性光線性又は感放射線性組成物１ｍＬ中に含まれる粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数が１０個以下である感活性光線性

又は感放射線性組成物の精製方法。

＜８＞

更に、ポリアミド系樹脂のフィルターを、上記ポリエチレン系樹脂のフィルターと組み合わせて用いて循環濾過する＜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＞

上記ポリエチレン系樹脂のフィルターの孔径が１０ｎｍ以下である＜７＞又は＜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＞

＜７＞～＜９＞のいずれか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を含むパターン形成方法。

＜１１＞

＜１０＞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、上記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、及び電子デバイスの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]濾過装置を説明するための模式図である。

[図2]濾過装置を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 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含む。

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。

本明細書において、「～」はその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

[0010] ［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、金属原子を含む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、感活性光線性又は感放射線性組成物１ｍＬ中に含まれる粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数が１０個以下である感活性光線性又は感放射線性組成物である。

[0011] 本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、特に限定されないが、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。

[0012] 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） 金属原子を含むカチオン（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。

[0013] {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。

[0014] ＜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種を含む金属亜酸化物カチオンであることが好ましく、ハフニウムを含む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。

[0015] 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（Er^{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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] ＜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

Entegris, EX1004, p. 1002

）が挙げられる。

好ましくは、酸素原子を含む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（ａ１）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。

[0019] 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調整に適している場合には酸として加えてもよく、所望の金属陽イオンと共に加えてもよい。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。

[0020] 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。

[0021] ＜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（ａ１）の含有率の０．５倍以上２５倍以下であることが好ましく、２倍以上２５倍以下であることがより好ましく、３倍以上２５倍以下であることが更に好ましく、４倍以上２５倍以下であることが特に好ましく、５倍以上２５倍以下であることが最も好ましい。

[0022] 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。

[0023] ＜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。

[0024] 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

Entegris, EX1004, p. 1004

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。

[0025] {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。

[0026] ＜金属原子を含むカチオン（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含むカチオン（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。

[0027] ＜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含むカチオン（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。

[0028] ＜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、２－メチル－２－プロパノール、４－メチル－２－ペンタノール、１－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。

[0029] ［液中パーティクル数］

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物１ｍＬ中に含まれる粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数は１０個以下であり、好ましくは７個以下であり、より好ましくは５個以下であり、更に好ましくは３個以下である。

感活性光線性又は感放射線性組成物１ｍＬ中に含まれる粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数が１０個以下であることで、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。

粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数例えば、リオン株式会社製パーティクルカウンターＫＳ－４１を用いて測定することができる。

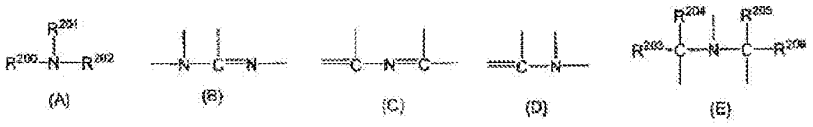
感活性光線性又は感放射線性組成物１ｍＬ中に含まれる粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数を１０個以下にする方法としては、後述する本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法が挙げられる。

[0030] ＜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。

[0031] [化1]



[0032] 一般式（Ａ）中、Ｒ^{200}、Ｒ^{201}及びＲ^{202}は、同一でも異なってもよく、各々独立に水素原子、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。

[0033] 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。

一般式（Ｅ）中、Ｒ^{203}、Ｒ^{204}、Ｒ^{205}及びＲ^{206}は、同一でも異なってもよく、各々独立に炭素数１～２０個のアルキル基を表す。

一般式（Ａ）及び（Ｅ）中のアルキル基は、置換基を有していても無置換で

Entegris, EX1004, p. 1007

あってもよい。

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。

[0034] 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。

[0035] 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、パーフロ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。

[0036] 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。

[0037] アミン化合物は、1級、2級、又は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。分子内のオキシアルキレン基の数は、1つ以上であればよく、3～9個であることが好ましく、4～6個であることがさらに好ましい。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（$-CH_2CH_2O-$）又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、オキシエチレン基がさらに好ましい。

[0038] アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、又は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。分子内のオキシアルキレン基の数は、１つ以上であればよく、３～９個であることが好ましく、４～６個であることがさらに好ましい。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）又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、オキシエチレン基がさらに好ましい。

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。

[0039] 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の範囲でいずれであってもよい。

[0040] 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。分子内のオキシアルキレン基の数は、１つ以上であればよく、３～９個であることが好ましく、４～６個であることがさらに好ましい。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）又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、オキシエチレン基がさらに好ましい。

[0041] 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、続いて水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又は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、その後酢酸エチル、又は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、続いて水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又は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、その後酢酸エチル、又は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。

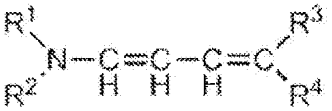
[0042] 塩基性化合物としては、例えば、特開２０１３－１１８３３号公報の段落０１４０～０１４４に記載の化合物（アミン化合物、アミド基含有化合物、

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。

[0043] ＜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。

[0044] [化2]



(UV)

[0045] 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のアリール基を表す。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。

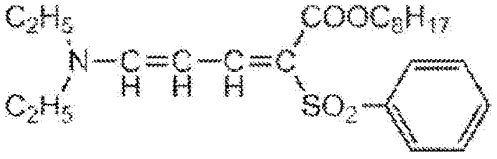
Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、電子求引基を表す。ここで電子求引基は、ハメットの置換基定数σ_p値（以下、単に「σ_p値」という。）が、０．２０以上１．０以下の電子求引基である。好ましくは、σ_p値が０．３０以上０．８以下の電子求引基である。Ｒ^{3}及びＲ^{4}は互いに結合して環を形成してもよい。Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基が好ましく、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボ

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。

[0046] 一般式（ＵＶ）で示される紫外線吸収剤の具体例としては、下記式で表わされる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。

[0047] [化3]



[0048] 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号公報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。

[0049] ＜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。

[0050] 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。

[0051] これら界面活性剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0052] 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む場合、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、０質量％超２質量％以下が好ましく、０．０００１～２質量％がより好ましく、０．０００５～１質量％が更に好ましい。

[0053] ＜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種を更に含んでもよい。

[0054] ［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溶液を、ポリエチレン系樹脂のフィルターを用いて循環濾過することを含む。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り得られた感活性光線性又は感放射線性組成物１ｍＬ中に含まれる粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数は１０個以下である。

[0055] ＜ポリエチレン系樹脂のフィルター＞

ポリエチレン系樹脂のフィルターとは、ポリエチレン系樹脂を濾材としたフィルターである。ポリエチレン系樹脂のフィルターは、繊維が密にパッキングされたポリエチレン系樹脂を濾材とするため、サイズ排除の効果が大きく、微細な異物を効果的に除去できる。

ポリエチレン系樹脂は、エチレン単位を主鎖に有するホモポリマー又はコ

Entegris, EX1004, p. 1015

ポリマーであり、具体的にはポリエチレン、高密度ポリエチレン等が挙げられる。

ポリエチレン系樹脂のフィルターのフィルター孔径は、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。

[0056] 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。

ポリアミド系樹脂のフィルターとは、ポリアミド系樹脂を濾材としたフィルターである。ポリアミド系樹脂のフィルターは、極性を有するポリアミド系樹脂を濾材とするため、極性の高い異物を効果的に除去できる。

ポリアミド系樹脂は、主鎖にアミド結合を有するホモポリマー又はコポリマーであり、具体的にはポリアミド６、ポリアミド６６等が挙げられる。

ポリアミド系樹脂のフィルターのフィルター孔径は、４０ｎｍ以下であることが好ましく、２０ｎｍ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。ポリアミド系樹脂の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。

ポリアミド系樹脂のフィルターのフィルター孔径が４０ｎｍ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。

[0057] ＜濾過装置＞

２種類以上のフィルターを併用する場合、２種類以上のフィルターを直列に連結させ、感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液が２種類以上のフィルターを連続的に通過するように構成することが好ましい。いずれのフィルターを先に通過するように構成してもよい。フィルターの数に特に制約はない。

また、本発明の精製方法では、感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液を濾過装置内で循環させながら濾過を行うため、濾過装置としては、フィルターの他、感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液をフィルターに供給するためのポンプ（例えば、ケミカルポンプ等）を備えたものを好適に用いることができる。

[0058] ＜循環濾過＞

本発明の精製方法では、感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液を、既述のような濾過装置内で循環させ、フィルターに複数回通過させることにより濾過を行う（以下、このような濾過を「循環濾過」と記す場合がある。）。循環回数は１回以上であり、２～９９回が好ましく、４～４９回がより好ましく、９～２９回が更に好ましい。循環させることで、異物をより除去しやすくなる。また、循環回数が９９回以下であれば、濾過時間が長くならず、生産性に優れる。循環回数は、感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液がフィルターを通過した回数から１を引いた回数である。即ち２回フィルターを通過させれば循環回数は１回である。感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液のフィルターを通過させる回数は２回以上であれば特に制限はないが、３～１００回が好ましく、５～５０回がより好ましく、１０～３０回が更に好ましい。

例えば、図１に示すような装置を用いて循環濾過を行う場合、循環回数は、［（感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液の第１のフィルター通過積算量）／（感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液のタンクへの仕込み量）－１］として求めることができる。

また、図２に示すような装置を用いて循環濾過を行う場合、循環回数は、［（感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液の第１のフィルター通過積算量）／（感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液のタンクへの仕込み量）－１］として求めることができる。

循環濾過の所要時間は１日以内が好ましい。濾過時間が１日以内であれば、感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液が濾過材を通過中の環境下にお

Entegris, EX1004, p. 1017

いて、化学変化を起こしにくく、変質しにくい。

循環濾過の他の条件については特に制限はない。但し、感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液をフィルターに通過させる速度（濾過速度）は、濾過線速度として、２０～１１０Ｌｍ^2／時間とすることが好ましく、５０～１１０Ｌｍ^2／時間とすることが更に好ましい。濾過線速度が２０Ｌｍ^2／時間以上であると、感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液粘度が高い場合であっても、圧力不足による濾過不能となりにくい。一方、濾過線速度が１１０Ｌｍ^2／時間以下であると、フィルターに吸着及び／又は捕捉された異物が再脱離しにくい。

また、感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液をフィルターに通過させる温度（濾過温度）は、感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液の品質を維持する観点から、１５～３０℃とすることが好ましく、１７～２５℃とすることが更に好ましい。濾過温度が１５℃以上であると、感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液中で凝集物が発生しにくい。一方、濾過温度が３０℃以下であると、感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液が変質しにくい。

[0059] ［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

Entegris, EX1004, p. 1018

を含むパターン形成方法であることが好ましい。

[0060] ＜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る。工程（ａ）は、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。これらの中でもスピン塗布が好ましく、その回転数は５００～１０００ｒｐｍ（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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] ＜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。

[0064] 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－」結合が破壊され、「Ｍ－Ｏ－Ｍ」結合（Ｍは金属原子を表す）が形成される。すなわち、露光部と非露光部において組成が変化し、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、前述の金属原子を含むカチオン（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_2C」結合が破壊され、「Ｍ－Ｏ」結合又は「Ｍ－Ｏ－Ｈ」結合が形成される。すなわち、露光部と非露光部において組成が変化し、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。

[0065] ＜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。

[0066] ＜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。

[0067] ＜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。

[0068] （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１０～１５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。

[0069] 一般に現像液は水性の酸または塩基であることができる。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。

[0070] 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、ジルコニウムなど）、ｆ－ブロック金属陽イオン（ランタン、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、現像液中に添加剤を含有させることにより、HfO_2／ZrO_2粒子の形成および沈殿を抑制し得る。

[0071] （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以下がより好ましく、２ｋＰａ以下が更に好ましい。有機溶剤の蒸気圧を５ｋＰａ以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、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。

[0072] 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。

[0073] 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、酪酸ブチル、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、ジエチレングリコールモノエ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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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存在しても良い。二重結合を有することによるｃｉｓ、ｔｒａｎｓ体が混在していても良い。

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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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、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。

[0083] 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。

[0084] 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。

Entegris, EX1004, p. 1030

[0085] 現像液は、塩基性化合物を含有していてもよい。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 現像工程では、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）。

[0089] ＜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。

[0090] ＜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。

Entegris, EX1004, p. 1031

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。

[0091] 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（有機系リンス液）を用いることが好ましい。

[0092] 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以下がより好ましく、０．１２ｋＰａ以上３ｋＰａ以下が更に好ましい。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。

[0093] （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。

[0094] 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又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。

Entegris, EX1004, p. 1032

上記脂肪側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存在しても良い。二重結合を有することによるｃｉｓ、ｔｒａｎｓ体が混在していても良い。

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。

[0095] 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。

[0096] 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．

Entegris, EX1004, p. 1033

５質量％である。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] ＜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。

[0100] 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、又は防錆及び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。

[0101] 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

Entegris, EX1004, p. 1034

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。

[0102] 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。

[0103] 防錆及び金属溶出防止処理が施される金属としては、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（錆止め油，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、及び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レンジアミン三作酸、ジエチレントリアミン五作酸などのキレート化合物による表面処理、ならびにフッ素樹脂によるライニングが好ましい。特に好ましいのは、燐酸塩の腐食抑制剤によ

る表面処理及びフッ素樹脂によるライニングである。

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を延長させる処理方法として、防錆処理前に「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。

[0104] 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）

[0105] 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。

[0106] 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、５質量％以下が更に好ましい。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、パーフロ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、パーフロオロアルコキシ樹脂など）を用いることができる。

[0107] 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号公報、特開２０１３－１６４５０９号公報など参照）などがある。

[0108] ［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）に、好適に搭載される。

実施例

[0109] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されない。

[0110] ［実施例１］

（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を溶液（Ａ）、過酸化物系配位子を含む水溶液を溶液（Ｂ）、カウンターアニオンを含む水溶液を溶液（Ｃ）と呼ぶ。

５００ｍＬの超純水（電気抵抗１８ＭΩ・ｃｍ）と０．５モルの$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$（Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ　９９．９質量％）を混合し、溶液（Ａ）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（Ｂ）を調製した。

２～５ｍｏｌ／ＬのＨ$_2$ＳＯ$_4$（水性）を含む溶液（Ｃ）は、保証濃度（Ｆｉｓｃｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ、５ｍｏｌ／Ｌ）で得るか、または濃厚溶液（９８質量％　Ｈ$_2$ＳＯ$_4$、Ｍａｌｌｉｎｃｋｒｏｄｔ　Ｂａｋｅｒ）を超純水で希釈した。

溶液（Ａ）、溶液（Ｂ）、及び溶液（Ｃ）を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（Ｃ）に加えた。次いで４．８ｍＬの溶液（Ａ）（Ｚｒ）を１．８ｍＬの溶液（Ｂ）（Ｈ$_2$Ｏ$_2$）に注いでボトル中の成分を混ぜ合わせ、５分間静置し、次いでこの溶液（Ａ）及び溶液（Ｂ）の混合液に、２．１６ｍＬの溶液（Ｃ）（Ｈ$_2$ＳＯ$_4$（水性））及び２１．２４ｍＬの超純水を注いで混ぜ合わせ、さらに５分間静置した。

[0111] 上記の方法によって、０．１６ｍｏｌ／Ｌのジルコニウム濃度を有する溶液の配合物３０ｍＬを得た。

得られた溶液を後述の表１に示す方法で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）を得た。

実施例で用いたフィルターは以下に記載のものを用いたが、本発明の製造方法に使用可能なフィルターはこれらに限定されない。

ポリエチレン製フィルターは、日本ポール社製「ＰＥ－クリーン、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）」を用いた。孔径は表１に記載のものを用いた。孔径は、具体的には、２ｎｍ、５ｎｍ、１０ｎｍ、３０ｎｍ、５０ｎｍであり、濾過表面積は、それぞれ、１．３ｍ^2、１．３ｍ^2、１．３ｍ^2、１．１ｍ^2、１．４ｍ^2、である。

ナイロン６，６製フィルターは、日本ポール社製「フォトクリーンＤＤＦ、ウルチプリーツ・Ｐ－ナイロン、濾過表面積２５００ｃｍ^2」を用いた。孔径は表１に記載のものを用いた。

[0112] （パターン形成）

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）で前処理し、続いて２２５℃の温度まで加熱して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（ｒｏｔａｔｉｏｎ　ｐｅｒ　ｍｉｎｕｔｅ）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。

[0113] ［実施例２～４］

濾過方法を表１記載の方法に変えた以外は、実施例１と同様の方法でパタ

ーンを得た。

[0114] ［実施例５］

（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）を含む溶液（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）を超純水で希釈した。

溶液（Ａ２）、溶液（Ｂ２）、及び溶液（Ｃ２）を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４．５ｍＬの溶液（Ａ２）（Ｈｆ）を１６．８７５ｍＬの溶液（Ｂ２）（H_2O_2）に注いでボトル中の成分を混ぜ合わせ、５分間静置し、次いでこの溶液（Ａ２）及び溶液（Ｂ２）の混合液に、１．８ｍＬの溶液（Ｃ２）（H_2SO_4（水性））及び６．８２５ｍＬの超純水を注いで混ぜ合わせ、さらに５分間静置した。

[0115] 上記の方法によって、０．１５ｍｏｌ／Ｌのハフニウム濃度を有する溶液の配合物３０ｍＬを得た。

得られた溶液を後述の表１に示す方法を用いて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）を得た。

[0116] （パターン形成）

上記で得られた感活性光線性又は感放射線性組成物を用いて、実施例１と同様の操作を行い、パターンを形成した。

[0117] ［実施例６～８］

濾過方法を後述の表１記載の方法に変えた以外は、実施例５と同様の方法でパターンを得た。

[0118] ［実施例９］

（金属原子を含むカチオン、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。この溶液を密閉容器に入れ、２４時間撹拌し、その後、４０００ｒｐｍ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）を得た。

[0119] （パターン形成）

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で前処理した。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プレ露光ベークに１００℃で２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２２ｎｍ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１０１ｍＪ／ｃｍ^{2}照射した。照射後、１６５℃で２分間露光後ベーク（ＰＥＢ）にかけた。パ

Entegris, EX1004, p. 1041

ドル現像法を用いて、露光後の感活性光線性又は感放射線性膜をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）で現像し、脱イオン水でリンスし、最後に２００℃で５分間加熱した。

[0120] ［実施例１０～１２］

濾過方法を後述の表１記載の方法に変えた以外は、実施例９と同様の方法でパターンを得た。

[0121] ［実施例１３］

実施例９に対し、モノブチルスズオキシド（ＢｕＳｎＯＯＨ）の４－メチル－２－ペンタノール溶液をジブチルスズジアセテートのｎ－プロパノール溶液（０．０２５ｍｏｌ／Ｌ）に替えた以外は同様の方法でパターンを得た。

[0122] ［実施例１４～１６］

濾過方法を後述の表１記載の方法に変えた以外は、実施例１３と同様の方法でパターンを得た。

[0123] ［実施例１７］

現像液を酢酸ブチルに変更し、リンス工程を無くした以外は、実施例９と同様の方法でパターンを得た。

[0124] ［実施例１８］

現像液を酢酸イソアミルに変更し、リンス工程を無くした以外は、実施例９と同様の方法でパターンを得た。

[0125] ［実施例１９］

現像液を２－ヘプタノンに変更し、リンス工程を無くした以外は、実施例９と同様の方法でパターンを得た。

[0126] ［実施例２０］

現像液を酢酸ブチルに変更し、リンス液を４－メチル－２－ペンタノールに変更した以外は、実施例９と同様の方法でパターンを得た。

[0127] ［実施例２１］

現像液を酢酸ブチルに変更し、リンス液をデカンに変更した以外は、実施

例９と同様の方法でパターンを得た。

[0128] ［実施例２２］

現像液を酢酸イソアミルに変更し、リンス液をウンデカンに変更した以外は、実施例９と同様の方法でパターンを得た。

[0129] ［実施例２３］

現像液を酢酸イソアミルに変更し、リンス液を４－メチル－２－ペンタノールに変更した以外は、実施例９と同様の方法でパターンを得た。

[0130] ［実施例２４］

現像液を酢酸イソアミルに変更し、リンス液をジ－ｎ－ブチルエーテルに変更した以外は、実施例９と同様の方法でパターンを得た。

[0131] ［実施例２５］

現像液を酢酸イソアミルに変更し、リンス液をデカンに変更した以外は、実施例９と同様の方法でパターンを得た。

[0132] ［実施例２６］

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。

[0133] ［比較例１］

濾過方法を後述の表１記載の方法に変えた以外は、実施例１と同様の方法でパターンを得た。

[0134] ［比較例２］

濾過方法を後述の表１記載の方法に変えた以外は、実施例９と同様の方法でパターンを得た。

[0135] ［比較例３］

濾過方法を後述の表１記載の方法に変えた以外は、実施例９と同様の方法でパターンを得た。

[0136] ＜循環濾過方法＞

〔濾過装置１〕

図１に示すように、タンク１、ポンプ２、及び第１のフィルターが設置されたカラム１００を、流路５、６、及び７で接続した。流路７に流量計３、及び充填口８を設置し、処理液充填容器４へ処理後の感活性光線性又は感放射線性組成物を充填できる装置を組み立てた。ポンプ２を駆動させることにより、タンク１内に収容された感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液が、タンク１、ポンプ２、及びカラム１００の順に閉鎖系内で循環されるようになっている。

ここで、循環回数は、［（感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液の第１のフィルター通過積算量）／（感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液のタンクへの仕込み量）－１］とした。

実施例１～５、９～１３、１７～２６及び比較例１～３では濾過装置１を用いた。

[0137] 〔濾過装置２〕

図２に示すように、タンク１、ポンプ２、第１のフィルターが設置されたカラム１００、及び第２のフィルターが設置されたカラム２００を、流路５、６、７、及び９で接続した。流路７に流量計３、及び充填口８を設置し、処理液充填容器４へ処理後の感活性光線性又は感放射線性組成物を充填できる装置を組み立てた。ポンプ２を駆動させることにより、タンク１内に収容された感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液が、タンク１、ポンプ２、カラム２００、及びカラム１００の順に閉鎖系内で循環されるようになっている。

ここで、循環回数は、［（感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液の第１のフィルター通過積算量）／（感活性光線性又は感放射線性組成物の溶液のタンクへの仕込み量）－１］とした。

実施例６～８及び１４～１６では濾過装置２を用いた。

[0138] ＜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）

[0139] ＜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。

[0140] ＜液中パーティクル測定方法＞

得られた感活性光線性又は感放射線性組成物について、調製直後の感活性光線性又は感放射線性組成物中の粒径０．１５μｍ以下のパーティクル数（個／ｍＬ）を測定した。パーティクル数の測定は、リオン社製パーティクルカウンターＫＳ－４１を用いてカウントした。

[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】

	濾過方法				評価結果							
	循環回数（回）	第一のフィルターの材質（孔径）	第二のフィルターの材質（孔径）	液中パーティクル数（個／mL）	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	2	ポリエチレン(50nm)	なし	10	A	A	A	B	B	C	50
実施例2	4	ポリエチレン(30nm)	なし	8	A	A	A	B	B	C	23
実施例3	9	ポリエチレン(10nm)	なし	6	A	A	A	A	B	B	12
実施例4	29	ポリエチレン(5nm)	なし	2	A	A	A	A	A	A	8
実施例5	2	ポリエチレン(2nm)	なし	1	A	A	A	A	A	A	3
実施例6	4	ポリエチレン(10nm)	ナイロン6.6(20nm)	4	A	A	A	A	A	A	9
実施例7	9	ポリエチレン(5nm)	ナイロン6.6(20nm)	1	A	A	A	A	A	A	3
実施例8	29	ポリエチレン(2nm)	ナイロン6.6(20nm)	0	A	A	A	A	A	A	0
実施例9	2	ポリエチレン(50nm)	なし	8	A	A	A	B	B	C	48
実施例10	4	ポリエチレン(30nm)	なし	7	A	A	A	B	B	C	32
実施例11	9	ポリエチレン(10nm)	なし	6	A	A	A	A	B	B	25
実施例12	29	ポリエチレン(5nm)	なし	2	A	A	A	A	A	A	10
実施例13	2	ポリエチレン(2nm)	なし	0	A	A	A	A	A	A	4
実施例14	4	ポリエチレン(10nm)	ナイロン6.6(20nm)	3	A	A	A	A	A	A	0
実施例15	9	ポリエチレン(5nm)	ナイロン6.6(20nm)	1	A	A	A	A	A	A	2
実施例16	29	ポリエチレン(2nm)	ナイロン6.6(20nm)	0	A	A	A	A	A	A	1
実施例17	2	ポリエチレン(50nm)	なし	9	A	A	A	A	B	C	42
実施例18	2	ポリエチレン(50nm)	なし	9	A	A	A	A	B	B	39
実施例19	2	ポリエチレン(50nm)	なし	9	A	A	A	B	B	C	45
実施例20	2	ポリエチレン(50nm)	なし	9	A	A	A	A	B	C	44
実施例21	2	ポリエチレン(50nm)	なし	9	A	A	A	A	B	B	42
実施例22	2	ポリエチレン(50nm)	なし	9	A	A	A	A	A	B	40
実施例23	2	ポリエチレン(50nm)	なし	9	A	A	A	A	B	B	43
実施例24	2	ポリエチレン(50nm)	なし	9	A	A	A	A	B	B	45
実施例25	2	ポリエチレン(50nm)	なし	9	A	A	A	A	A	B	40
実施例26	2	ポリエチレン(2nm)	なし	1	A	A	A	A	B	B	10
比較例1	0	ポリエチレン(50nm)	なし	350	A	B	C	C	C	C	492
比較例2	0	ナイロン6.6(40nm)	なし	100	A	C	C	C	C	C	750
比較例3	1	ナイロン6.6(40nm)	なし	55	A	B	C	C	C	C	450

[0143] 実施例１～２６の感活性光線性又は感放射線性組成物は、ポリエチレン系樹脂のフィルターを用いて循環濾過されて得られたものである。これらの感活性光線性又は感放射線性組成物１ｍＬ中に含まれる粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数は１０個以下であり、解像性が良好で、かつ残渣欠陥

Entegris, EX1004, p. 1046

が少なかった。比較例１ではポリエチレン系樹脂のフィルターを用いて濾過されているが循環濾過はされておらず、１ｍＬ中に含まれる粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数が５０個であった。また、比較例２ではポリエチレン系樹脂のフィルターを用いておらず、１ｍＬ中に含まれる粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数が１００個であった。比較例１及び２は解像性が実施例より劣り、かつ残渣欠陥も実施例より多かった。

[0144] 実施例９～２５（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。

[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。

符号の説明

[0146] １ タンク

２ ポンプ

３ 流量計

４ 処理液充填容器

５、６、７ 流路

８ 充填口

１００ 第１のフィルターが設置されたカラム

２００ 第２のフィルターが設置されたカラム

請求の範囲

[請求項1] 金属原子を含む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、感活性光線性又は感放射線性組成物１ｍＬ中に含まれる粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数が１０個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、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、金属原子を含むカチオン、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１～４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１～４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] 感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法であって、
金属原子を含む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溶液を、ポリエチレン系樹脂のフィルターを用いて循環濾過することを含み、
前記循環濾過後の感活性光線性又は感放射線性組成物１ｍＬ中に含まれる粒径０．１５μｍ以下の液中パーティクル数が１０個以下である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] 更に、ポリアミド系樹脂のフィルターを、前記ポリエチレン系樹脂のフィルターと組み合わせて用いて循環濾過する請求項７に記載の感

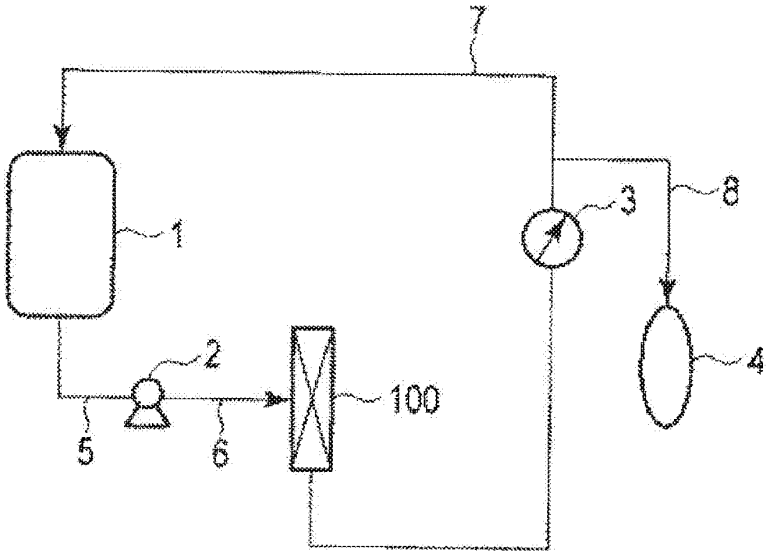
活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法。

[請求項9] 前記ポリエチレン系樹脂のフィルターの孔径が１０ｎｍ以下である請求項７又は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。

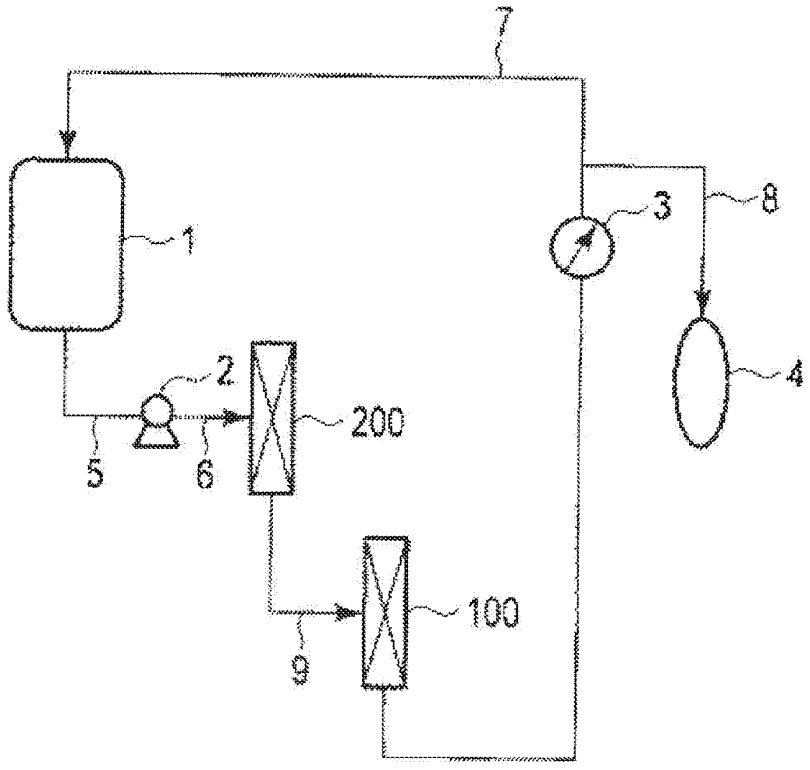
[請求項10] 請求項７～９のいずれか一項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物の精製方法を含むパターン形成方法。

[請求項11] 請求項１０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。

[図1]



[図2]



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 2008/082448 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)

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)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００９６５２

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 A	JP 2010-508560 A (スティト　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) 2010.03.18, 実施例１－７ & US 2011/0045406 A1 & WO 2008/082448 A1 Examples 1-7 & EP 2078046 A1 & KR 10-2008-0090383 A & TW 200919718 A & KR 10-2011-0137400 A	1-5, 7-11 6

☑　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
２６．０４．２０１７	１６．０５．２０１７

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）　２Ｈ　４４６３
倉本　勝利
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Entegris, EX1004, p. 1053

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
X A	WO 2015/026482 A2 (INPRIA CORPORATION) 2015.02.26, Examples 1-6 & JP 2016-530565 A & US 2015/0056542 A1 & CN 105579906 A & KR 10-2016-0082969 A & TW 201527872 A	1-4,6-11 5
A	JP 2005-300737 A (東京応化工業株式会社) 2005.10.27, 特許請求の範囲、実施例 & US 2005/0227172 A1 Claims, Examples	1-11
A	JP 2013-092643 A (信越化学工業株式会社) 2013.05.16, 特許請求の範囲、実施例 & US 2013/0108957 A1 Claims, Examples & KR 10-2013-0045814 A & TW 201333642 A	1-11
A	JP 2014-219506 A (信越化学工業株式会社) 2014.11.20, 特許請求の範囲、実施例 & US 2014/0335453 A1 Claims, Examples & EP 2801863 A1 & KR 10-2014-0132274 A & TW 201504772 A	1-11
A	JP 2012-185484 A (信越化学工業株式会社) 2012.09.27, 全文 & US 2012/0208127 A1 & KR 10-2012-0093777 A & TW 201241556 A	1-11
A	JP 2015-513540 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 2015.05.14, 全文 & 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

Entegris, EX1004, p. 1054

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
07 February 2019 (07.02.2019)

WIPO | PCT

(10) International Publication Number
WO 2019/023797 A1

(51) International Patent Classification:
C07F 7/22 (2006.01) *C23F 1/02* (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/CA2018/050933

(22) International Filing Date:
31 July 2018 (31.07.2018)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2975104 02 August 2017 (02.08.2017) CA

(71) Applicant: **SEASTAR CHEMICALS INC.** [CA/CA]; 2061 Henry Ave W, Sidney, British Columbia V8L 5Z6 (CA).

(72) Inventors: **ODEDRA, Rajesh**; 714 Linkleas Ave, Victoria, British Columbia V8S 5C3 (CA). **DONG, Cunhai**; 3972 Oakwinds St, Victoria, British Columbia V8N 3B3 (CA). **FABULYAK, Diana**; 303-838 Broughton St, Victoria, British Columbia V8W 1E4 (CA). **GRAFF, Wesley**; 42 Everton Rd 22-04, Singapore 089394 (SG).

(74) Agent: **THOMPSON, Douglas** et al.; 201-1007 Fort St, Victoria, British Columbia V8V 3K5 (CA).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: 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, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) **Title:** ORGANOMETALLIC COMPOUNDS AND METHODS FOR THE DEPOSITION OF HIGH PURITY TIN OXIDE

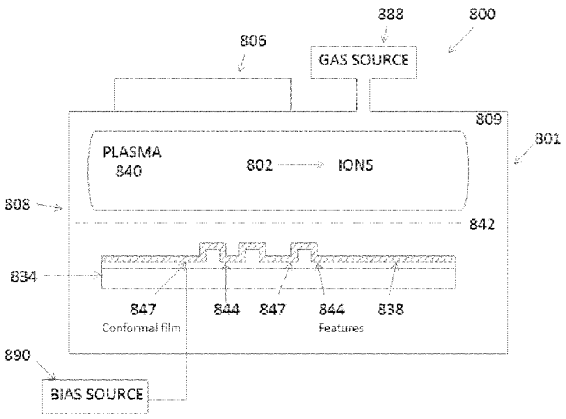


Figure 1: a sectional view of a processing chamber useful for the processes disclosed herein

(57) **Abstract:** Disclosed herein are compounds useful for the deposition of high purity tin oxide. Also disclose are methods for the deposition of tin oxide films using such compounds. Such films demonstrate high conformality, high etch selectivity and are optically transparent. Such compounds are those of the Formula as follows R x -Sn-A 4-x wherein: A is selected from the group consisting of (Y a R' z) and a 3- to 7-membered N- containing heterocyclic group; each R group is independently selected from the group consisting of an alkyl or aryl group having from 1 to 10 carbon atoms; each R' group is independently selected from the group consisting of an alkyl, acyl or aryl group having from 1 to 10 carbon atoms; x is an integer from 0 to 4; a is an integer from 0 to 1; Y is selected from the group consisting of N, O, S, and P; and z is 1 when Y is O, S or when Y is absent and z is 2 when Y is N or P.

[Continued on next page]

WO 2019/023797 A1

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) **Designated States** *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (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).

Published:

— *with international search report (Art. 21(3))*

Organometallic Compounds and Methods for the Deposition of High Purity Tin Oxide.

TECHNICAL FIELD

[0001] The disclosure relates to organometallic compounds useful for the deposition of high purity tin oxide and to the purification of such organometallic compounds. Also disclosed are methods for the deposition of high purity tin oxide films using such compounds.

BACKGROUND

[0002] The semiconductor industry is producing more and more components having smaller and smaller feature sizes. The production of such semiconductor devices reveals new design and manufacturing challenges which must be addressed in order to maintain or improve semiconductor device performance (for example, the conductor line width and spacing within the semiconductor devices decreases). The production of semiconductor wiring stacks with high density, high yield, good signal integrity as well as suitable power delivery also presents challenges.

[0003] Lithography is a critical pattern transfer technique widely used in the fabrication of a variety of electronic devices which contain microstructures, such as semiconductor devices and liquid crystal devices. As device structures are miniaturized, masking patterns used in the lithography process must be optimized to accurately transfer patterns to the underlying layers.

[0004] Multiple-pattern lithography represents a class of technologies developed for photolithography in order to enhance the feature density of semiconductor devices. Double-patterning, a subset of multiple-patterning, employs multiple masks and photolithographic steps to create a particular level of a semiconductor device. With benefits such as tighter pitches and narrower wires, double-patterning alters relationships between variables related to semiconductor device wiring and wire quality to sustain performance.

[0005] Recently, a liquid immersion lithography method has been reported, which purports to address some of the issues facing the industry. In this method, a resist film is exposed through a liquid refractive index medium (refractive index liquid, immersion liquid) such as pure water or a fluorocarbon inert liquid, having a predetermined thickness, with the liquid refractive index medium lying at least on the resist film between a lens and the resist film on a substrate. In this method, the space of the path of exposure light, which has conventionally been filled with an inert gas, such as air or nitrogen gas, is replaced by a liquid having a larger refractive index (n), for example, pure water, with the result that even though a light source having a wavelength for the exposure conventionally used is employed, high

Entegris, EX1004, p. 1057

resolution can be achieved without lowering the depth of focus, like the case where a light source having a shorter wavelength or a lens having a higher NA (numerical aperture) is used.

[0006] By employing liquid immersion lithography, a resist pattern having a higher resolution and an excellent depth of focus can be formed at a low cost, using a lens mounted on existing exposure systems (i.e. the purchase of a new exposure system is not necessary), such that the liquid immersion lithography has attracted considerable attention.

[0007] As a result of moving to immersion lithography and multi-patterning, the need exists for a new class of conformally deposited materials to be deposited on top of photo resist, BARC, and other traditional masking layers. This new conformal deposition layer can server 2 major functions:

1) It can act as a transparent protection layer (or "mask") to prevent chemical attack by the immersion lithography fluid. In this case, the conformal layer needs to be transparent, and be able to integrate with the lithography process without adverse patterning and exposure issues.

2) It can have a higher etch selectivity than prior art and traditional films such as amorphous carbon (which become more opaque with increasing thickness). For example, multi-patterning processes may require thicker (>10,000A), and therefore more opaque, amorphous carbon layers in order to achieve the necessary etch protection. To achieve a similar etch resistance, metal oxide conformal films can remain transparent while maintaining the required etch selectivity during the plasma etch process.

[0008] High purity of the reactant gases used in these processes are required, in order to ensure consistent chemical makeup for smoothness, etch and deposition characteristics, 100% step coverage/conformality requirement, and low radiation emissions known to damage electrical devices during fabrication or throughout the lifetime of the electrical device.

[0009] The purity of the film produced is also required to be high, due to the use of the film as a resist protection layer during etch or during litho immersion processing. Impurities in the film can have adverse reactions, chemically or optically, which interfere with the pattern quality and which can affect critical dimensions on the device features, resulting in degradation of the integrated device performance.

[0010] Conventional resist compositions cannot always be used in liquid immersion lithography processes, for a variety of reasons. For example, in the liquid immersion

Entegris, EX1004, p. 1058

lithography process, the resist film is directly in contact with the refractive index liquid (immersion liquid) during the exposure, and hence the resist film is vulnerable to attack by the liquid. Resist compositions suitable for use in liquid immersion lithography processes must also be transparent to the exposure light. Further, conventional resist compositions may not be able to achieve a satisfactory resolution of pattern in liquid immersion lithography due to a change in their properties by the liquid, despite their utility in lithography employing the exposure through a layer of air.

[0011] Thus, there remains a need for improved transparent resist protection layers which can meet the increased requirements of the industry. Further, higher selectivity ALD films are needed for multi-patterning, as outlined above.

SUMMARY

[0012] Disclosed herein are compounds useful for the deposition of high purity tin oxide. Also disclosed are methods for the deposition of tin oxide films using such compounds. Such films demonstrate high conformality, high etch selectivity, high hardness and modulus, and are optically transparent.

[0013] Compounds include those of Formula I, below:

$$R_x\text{-Sn-}A_{4-x} \qquad \text{Formula I}$$

wherein:

A is selected from the group consisting of ($Y_aR'_z$) and a 3- to 7-membered N-containing heterocyclic group;

each R group is independently selected from the group consisting of an alkyl or aryl group having from 1 to 10 carbon atoms;

each R` group is independently selected from the group consisting of an alkyl, acyl or aryl group having from 1 to 10 carbon atoms;

x is an integer from 0 to 4;

a is an integer from 0 to 1;

Y is selected from the group consisting of N, O, S, and P; and

z is 1 when Y is O, S or when Y is absent and z is 2 when Y is N or P

[0014] Also disclosed is the deposition of tin oxide using such compounds. The use of compounds of Formula I in the methods disclosed herein allows for chemical vapour deposition (CVD) and atomic layer deposition (ALD) of tin oxide at a low temperature, and produces films consisting of high purity tin oxide having low metallic impurities, low alpha

Entegris, EX1004, p. 1059

emission characteristics, high hardness and modulus, and >99% step coverage (i.e. high conformality) over device features and topography.

[0015] Also disclosed is the purification of compounds of Formula I by multistage distillation. Such purification yields so-called "ultra-pure" compounds having much lower levels of metallic impurities compared to compounds purified by conventional means. The use of such ultra-pure compounds in the processes disclosed herein results in films having improved properties compared to those known in the art. For example, the films may have improved hermetic properties, low metallic impurities and improvements in the associated yield loss and long term reliability failures resulting from such metallic impurities. Multistage distillation may be carried out in the form of packed columns, stage distillation columns employing trays, multiple distillation columns, or other types of multistage distillation.

[0016] The tin oxide film so produced may also exhibit high etch selectivity verses traditional masking and conformal layers used in multilayer patterning integration techniques, resulting in a thinner film requirement as compared to traditional films such as amorphous carbon, boron doped carbon, etc..

[0017] In an embodiment, in the organometallic compound of Formula I, A is selected from the group consisting of an (NR'_2) group and a 3- to 7-membered N-containing heterocyclic group. In an embodiment, A is an (NR'_2) group. In an embodiment, A is a 3- to 7-membered N-containing heterocyclic group. In an embodiment, A is a pyrrolidinyl group. In an embodiment, A_{4-x} is $(NMe_2)_2$ or $(NEtMe)_2$.

[0018] In other embodiments R and R' group is an independently selected alkyl group having from 1 to 10 carbon atoms. It is contemplated that each R and R' group may be an independently selected alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms. In embodiments, each R and R' group is an independently selected alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms. In embodiments, R and R' is independently selected from the group consisting of methyl, ethyl, propyl, iso-propyl, tert-butyl, iso-butyl and n-butyl. In embodiments R and R' represent different alkyl groups.

[0019] In an embodiment, the compound of Formula I is selected from the group consisting of $Me_2Sn(NMe_2)_2$, $Me_2Sn(NEtMe)_2$, t-BuSn(NEtMe)$_3$, i-PrSn(NEtMe)$_3$, n-Pr(NEtMe)$_3$, EtSN(NEtMe)$_3$, i-BuSn(NEtMe)$_3$, $Et_2Sn(NEtMe)_2$, $Me_2Sn(NEtMe)_2$, Sn(NEtMe)$_4$, $Bu_2Sn(NEtMe)_2$, $Et_2Sn(NMe_2)_2$, $Me_2Sn(NEt_2)_2$, Sn(Pyrrolidinyl)$_4$ and $Bu_2Sn(Pyrrolidinyl)_2$.

[0020] In embodiments, the compound of Formula I is selected from the group consisting of $Me_2Sn(NMe_2)_2$, $Me_2Sn(NEtMe)_2$, $Et_2Sn(NMe_2)_2$, $Me_2Sn(NEt_2)_2$, Sn(Pyrrolidinyl)$_4$, and $Bu_2Sn(Pyrrolidinyl)_2$.

Entegris, EX1004, p. 1060

[0021] In embodiments, the compound of Formula I is selected from the group consisting of $Me_2Sn(NEtMe)_2$ and $Me_2Sn(NMe_2)_2$.

[0022] In embodiments, the compound of Formula I is $Me_2Sn(NMe_2)_2$.

[0023] In embodiments, a composition is provided that comprises the organometallic compound of any of the disclosed compounds and another organometallic compound containing Sn. The another organometallic compound may be a compound of Formula I.

[0024] In various embodiments, another organometallic compound is selected from the group consisting of $MeSn(NMe_2)_3$ and $Sn(NMe_2)_4$.

[0025] A method id disclosed for the deposition of a tin oxide layer on a substrate by a vapour deposition process. The method comprises the steps of:

(a) providing at least one substrate having functional O-H groups covering the surface;

(b) delivering to said substrate the organometallic compound of any of claims 1-6, 8-10, or 12-15 in the gaseous phase;

(c) delivering to said substrate an oxygen source in the gaseous phase, forming the tin oxide layer; and

(d) repeating steps a to c to generate the desired thickness of the tin oxide layer,

(e) wherein steps b and c are carried out under activating conditions.

[0026] In certain embodiments, the activation condition is plasma generation.

[0027] A method is also disclosed for spacer-defined double patterning deposition. The method comprises the steps of:

(a) depositing a layer of (photo)resist onto a substrate having functional O-H groups covering the surface, forming a pattern in the resist with electron-beam (e-beam) lithography, and developing the photoresist to give the pattern;

(b) depositing a spacer layer onto the resist using energy-enhanced ALD in the presence of the organometallic compound of any one of claims 1-6, 8-10, or 12-15;

(c) performing an anisotropic etch to remove the tops of the features, using reactive ion etching (RIE) or ion milling (IM);

(d) removing the photoresist, either by a wet or plasma etch;

(e) anisotropically etching into the target layer; and

(f) removing the spacer, leaving the patterned substrate.

[0028] In an embodiment, a method of using multistage distillation to purify the organometallic compounds disclosed. In an embodiment, 2 to 20 stages are required to reduce metal contamination to <1ppm. In an embodiment, 2 to 20 stages are required to

Entegris, EX1004, p. 1061

reduce metal contamination to <100ppb. In an embodiment, 2 to 20 stages are required to reduce metal contamination to <10ppb. In an embodiment, 2 to 20 stages are required to reduce metal contamination to 1ppb or less.

[0029] The foregoing and other features of the invention and advantages of the present invention will become more apparent in light of the following detailed description of the preferred embodiments, as illustrated in the accompanying figures. As will be realized, the invention is capable of modifications in various respects, all without departing from the invention. Accordingly, the drawings and the description are to be regarded as illustrative in nature, and not as restrictive

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0030] Figure 1 shows a sectional view of one embodiment of a processing chamber useful for the processes disclosed herein.

[0031] Figure 2 illustrates schematically cross-sectional views of a substrate at different stages of an integrated circuit fabrication sequence.

[0032] Figure 3 is a process flow diagram depicting a method for depositing a tin oxide film

[0033] Figure 4 is a schematic representation of a spacer-defined double-patterning technique.

[0034] Figure 5 shows the NMR spectrum of Me_3SnNMe_2.

[0035] Figure 6 shows the NMR spectrum of $Sn(NMe_2)_4$.

[0036] Figure 7 shows the NMR spectrum of $Me_2Sn(NEtMe)_2$.

[0037] Figure 8 shows the NMR spectrum of $Bu_2Sn(NMe_2)_2$.

[0038] Figure 9 shows the NMR spectrum of Me_2SnEt_2.

[0039] Figure 10 shows the NMR spectrum of Me_4Sn.

[0040] Figure 11 shows the NMR spectrum of $Bu_2Sn(OMe)_2$.

[0041] Figure 12 shows the NMR spectrum of $Bu_2Sn(OAc)_2$.

[0042] Figure 13 shows the NMR spectrum of $Et_2Sn(NMe_2)_2$.

[0043] Figure 14 shows the NMR spectrum of $Me_2Sn(NEt_2)_2$.

[0044] Figure 15 shows the NMR spectrum of $Sn(Pyrrolodinyl)_4$.

[0045] Figure 16 shows the NMR spectrum of $Bu_2Sn(Pyrrolodinyl)_2$.

[0046] Figure 17 shows the NMR spectrum of $Et_2Sn(Pyrrolodinyl)_2$.

[0047] Figure 18 shows the NMR spectrum of $Me_2Sn(NMe_2)_2$.

[0048] Figure 19 shows the NMR spectrum of $tBuSn(NMe_2)_3$

[0049] Figure 20 shows the NMR of the reaction of $(NMe_2)_4Sn$ with ethanol.

Entegris, EX1004, p. 1062

[0050] Figure 21 shows the NMR of the reaction of Me_3SnNMe_2 with water.

[0051] Figure 22 shows the NMR of the reaction of $Bu_2Sn(OAc)_2$ with methanol.

[0052] Figure 23 shows the NMR of the reaction of $Bu_2Sn(OMe)_2$ with acetic acid.

[0053] Figure 24 shows the NMR of the reaction of $Bu_2Sn(NMe_2)_2$ with methanol.

[0054] Figure 25 shows the NMR of Me_4Sn before and after heating at 200°C.

[0055] Figure 26 shows the NMR of $Et_2Sn(NMe_2)_2$ before and after heating at 200°C.

[0056] Figure 27 shows the NMR of $Me_2Sn(NMe_2)_2$ before and after heating at 150°C.

[0057] Figure 28 shows the decomposition temperatures of illustrative compounds of Formula I.

[0058] Figure 29 shows a schematic of a multistage distillation apparatus.

DETAILED DESCRIPTION OF PARTICULAR EMBODIMENTS

[0059] Disclosed are organometallic compounds of Formula I, below:

$$R_x\text{-}Sn\text{-}A_{4-x} \qquad \text{Formula I}$$

wherein:

A is selected from the group consisting of $(Y_aR'_z)$ and a 3- to 7-membered N-containing heterocyclic group;

each R group is independently selected from the group consisting of an alkyl or aryl group having from 1 to 10 carbon atoms;

each R' group is independently selected from the group consisting of an alkyl, acyl or aryl group having from 1 to 10 carbon atoms;

x is an integer from 0 to 4;

a is an integer from 0 to 1;

Y is selected from the group consisting of N, O, S, and P; and

z is 1 when Y is O, S or when Y is absent and z is 2 when Y is N or P

[0060] Compounds of Formula I include those in which R is selected from the group consisting of alkyl and aryl groups having from 1 to 10 carbon atoms. Particular compounds are those in which R is selected from the group consisting of alkyl and aryl groups having from 1 to 6 carbon atoms. More particular are those in which R is selected from the group consisting of alkyl and aryl groups having from 1 to 4 carbon atoms. Examples of such compounds include those in which R is a methyl, ethyl or a butyl group.

[0061] Compounds of Formula I include those in which R' is selected from the group consisting of alkyl, acyl and aryl groups having from 1 to 10 carbon atoms. Particular compounds are those in which R' is selected from the group consisting of alkyl, acyl and aryl

Entegris, EX1004, p. 1063

groups having from 1 to 6 carbon atoms. More particular are those in which R' is selected from the group consisting of alkyl, acyl and aryl groups having from 1 to 4 carbon atoms. Examples of such compounds include those in which R' is a methyl group, an ethyl group or an acetyl group.

[0062] Compounds of Formula I include those in which Y is selected from the group consisting of N, O, S, and P. Particular compounds are those in which Y is selected from the group consisting of N and O.

[0063] Compounds of Formula I include those in which x is an integer from 0 to 4. In particular embodiments, x is an integer from 1 to 3. More preferably, x is 2.

[0064] Compounds of Formula I include those in which A is a 3- to 7-membered N-containing heterocyclic group such as aziridinyl, pyrrolidinyl, and piperidinyl. Particular compounds are those in which A is a pyrrolidinyl or piperidinyl group.

[0065] Compounds of Formula I include those in which R is an alkyl group and A is an NR'_2 group, and wherein R' is an alkyl group. Particular compounds are those in which R and R' represent different alkyl groups.

[0066] Compounds of Formula I are thermally stable whilst exhibiting good reactivity. Thus, delivery of the compound to the deposition chamber will take place without decomposition occurring. (decomposition results in a deposited film which will not be uniform). A good stability and reactivity profile, as demonstrated by the compounds of the invention, also means that less material is required to be delivered to the growth chamber (less material is more economic), and cycling will be faster (as there will be less material left in the chamber at the end of the process to be pumped off), meaning that thicker films can be deposited in shorter times, so increasing throughput. Further, ALD can be carried out at much lower temperatures (or using a wider temperature window) using compounds of Formula I than processes of the art. Thermal stability also means that material can be purified much more easily after synthesis, and handling becomes easier.

[0067] Such compounds are useful for encapsulating and protecting the resist layers used in liquid immersion lithography (i.e. acting as a "mask"). Thus, the compounds disclosed herein may be used for the manufacture of a transparent tin oxide film having properties suitable for deposition over photoresists, or other organic masking layers, to allow for protection of the underlying layer during liquid immersion lithography, and which permits the manufacture of devices having improved semiconductor device performance such as low defect density, improved device reliability, high device density, high yield, good signal integrity and suitable power delivery, as required by the industry.

Entegris, EX1004, p. 1064

[0068] Further, the use of a compound of Formula I in the methods disclosed herein allows for chemical vapour deposition (CVD) and atomic layer deposition (ALD) of tin oxide at a low temperature, and produces films consisting of high purity tin oxide having low metallic impurities, low alpha emission characteristics, and >99% step coverage (i.e. high comformality) over device features and topography.

[0069] Figure 1 shows a sectional view of one embodiment of a processing chamber 800 suitable for CVD (Chemical Vapor Deposition), ALD (Atomic Layer Deposition), Etching, or doping dopants into a substrate. Suitable processing chambers that may be adapted for use with the teachings disclosed herein include those commonly used in integrated circuit fabrication, it is contemplated that many types of processing chambers may be adapted to benefit from one or more of the inventive features disclosed herein. The processing chamber 800 as described herein may be utilized as a plasma deposition apparatus. However, the processing chamber 800 may also include, but not be limited to, deposition, etching, and doping systems. The processing could be using either thermal or plasma deposition or etching mechanisms. Furthermore, the deposition apparatus can deposit or etch many differing materials on a substrate. One such process includes deposition of a conformal tin oxide on a substrate, such as a semiconductor substrate, with desired physical properties of film transparency to varying wavelengths of light, deposition conformality, tin oxide low in metal impurities, low film roughness, and high etch selectivity to underlying layers.

[0070] The processing chamber 800 may include chamber body 801 defining an interior processing region 809. A substrate support 834 is disposed in the processing chamber 800. A substrate 838 having features 844 formed thereon may be disposed on the substrate support 834 during a directional plasma process. The substrate 838 may include, but not be limited to, a semiconductor wafer, flat panel, solar panel, and polymer substrate. The semiconductor wafer may have a disk shape with a diameter of 200 millimeters (mm), 300 millimeters (mm) or 450 millimeters (mm) or other size, as needed.

[0071] A RF plasma source 806 is coupled to the chamber body 801 and configured to generate a plasma 840 in the processing chamber 800.

[0072] A gas source 888 is coupled to the processing chamber 800 to supply a gas to the interior processing region 809. Examples of a gas include, but are not limited to, oxidants such as O2, O3, NO, NO2, CO2, H2O2, and H2O. The plasma source 806 may generate the plasma 840 by exciting and ionizing the gas provided to the processing chamber 800. Ions in the plasma 840 may be attracted across the plasma sheath 842 by different mechanisms. A bias source 890 is coupled to the substrate support 834 configured to bias the substrate 838 to

Entegris, EX1004, p. 1065

attract ions 802 from the plasma 840 across the plasma sheath 842. The bias source 890 may be a DC power supply to provide a DC voltage bias signal or an RF power supply to provide an RF bias signal.

[0073] In operation, a feed gas comprising a compound of Formula I may be flowed in step 1 to saturate the surface of features 844, then in subsequent step 2 an oxidizing gas, as described above, is ionized in the plasma and reacts on surface 844 to form a 0.1 to 2.0 A conformal layer of SnO_2 or other layers (layer 847). Then steps 1 and 2 are repeated until the desired conformal film thickness is achieved. In the case of an etching reaction, the process steps and gas flows would be designed to modify the chemical make-up of layer 844 in step 1 and followed by the gas in step 2 to etch a thin layer of the modified 844 surface. Once again, steps 1 and 2 would be repeated to achieve the desired etch target removal of layer 844.

[0074] In an additional embodiment, layer 844 could be comprised of organic material such as photo resist that is sensitive to immersion chemistry and therefore needs the protection layer 847 to be deposited to prevent chemical attack or modification as mentioned previously. The layer 844 could be adversely affected by high temperature exposure above 250°C, 200°C, 150°C, or in extreme cases 100°C, such that substrate 834 must be maintained at a low temperature to prevent damage to layer 844. In this embodiment, layer 847 is deposited at low temperature to prevent damage to features and layer 844. In this case the source gases must be chosen such that the chemical reaction can occur at a sufficient deposition rate to maintain an economically feasible and short processing time. Compounds of Formula I are examples of molecules which have sufficiently high rates of reaction to provide for high deposition rates on the order of 0.2 to 2.0 angstroms/cycle.

[0075] Processes disclosed herein are carried out under activating conditions, such as using a plasma source, as described above. The processing chamber may also rely on the use of thermal, chemical or other suitable activation processes without the need for a plasma reaction. Alternatively, iterative sequences of plasma and non-plasma activation steps to deposit or etch thin layers of materials may be used.

An example of a fabrication process for deposition of a tin oxide film

[0076] Figure 2 illustrates schematically cross-sectional views of a substrate 834 at different stages of an integrated circuit fabrication sequence for making a tin oxide film. The substrate 834, as shown in Figure 2A, may have a substantially planar surface. Alternatively, the substrate may have patterned structures, a surface having trenches, holes, or vias formed therein. The substrate 834 may also have a substantially planar surface having a structure

Entegris, EX1004, p. 1066

formed thereon or therein at a desired elevation. While the substrate 834 is illustrated as a single body, it is understood that the substrate 834 may contain one or more material layers used in forming semiconductor devices such as metal contacts, trench isolations, gates, bit-lines, or any other interconnect features. A substrate structure 850 denotes the substrate 834 together with other material layers formed on the substrate 834.

[0077] The substrate 834 may comprise one or more metal layers, one or more dielectric materials, semiconductor material, and combinations thereof utilized to fabricate semiconductor devices. For example, the substrate 834 may include an oxide material, a nitride material, a polysilicon material, or the like, depending upon application. In one embodiment where a memory application is desired, the substrate 834 may include the silicon substrate material, an oxide material, and a nitride material, with or without polysilicon sandwiched in between.

[0078] In another embodiment, the substrate 834 may include a plurality of alternating oxide and nitride materials (i.e., oxide-nitride-oxide (ONO)) deposited on a surface of the substrate (not shown). In various embodiments, the substrate 834 may include a plurality of alternating oxide and nitride materials, one or more oxide or nitride materials, polysilicon or amorphous silicon materials, oxides alternating with amorphous silicon, oxides alternating with polysilicon, undoped silicon alternating with doped silicon, undoped polysilicon alternating with doped polysilicon, or updoped amorphous silicon alternating with doped amorphous silicon. The substrate 834 may be any substrate or material surface upon which film processing is performed. For example, the substrate 834 may be a material such as crystalline silicon, silicon oxide, silicon oxynitride, silicon nitride, strained silicon, silicon germanium, tungsten, titanium nitride, doped or undoped polysilicon, doped or undoped silicon wafers and patterned or non-patterned wafers, silicon on insulator (SOI), carbon doped silicon oxides, silicon nitrides, doped silicon, germanium, gallium arsenide, glass, sapphire, low k dielectrics, and combinations thereof.

[0079] Figure 2A illustrates a cross-sectional view of a substrate structure 850 having a material layer 844 that has been previously formed thereon. The material layer 844 may be a dielectric material, for example an oxide layer, such as a low-k carbon containing dielectric layer, a porous silicon oxycarbide low-k or ultra low-k dielectric layer.

[0080] Figure 2B depicts a tin oxide layer 847 deposited on the substrate structure 850 of Figure 2A. The tin oxide layer 847 may be useful as a pattern transfer layer, or a hard mask, for subsequent etch processes. The tin oxide layer 847 is formed on the substrate structure 850 by any suitable deposition process, such as via PEALD (plasma-enhanced atomic layer

Entegris, EX1004, p. 1067

deposition), as will be discussed in more detail below. Depending on the etch chemistry of the energy sensitive resist material 808 used in the fabrication sequence, an optional capping layer (not shown) may be formed on the tin oxide layer 847 prior to the formation of energy sensitive resist material 808. The optional capping layer functions as a mask for the tin oxide layer 847 when the pattern is transferred therein and protects amorphous carbon layer 847 from energy sensitive resist material 808.

[0081] As depicted in Figure 2B, energy sensitive resist material 808 is formed on the tin oxide layer 847. The layer of energy sensitive resist material 808 can be spin-coated on the substrate to a desired thickness. Most energy sensitive resist materials are sensitive to ultraviolet (UV) radiation having a wavelength less than about 450 nm, and for some applications having wavelengths of 245 nm or 193 nm. The energy sensitive resist material 808 may be a polymer material or a carbon-based polymer.

[0082] A pattern is introduced into the layer of energy sensitive resist material 808 by exposing energy sensitive resist material 808 to UV radiation through a patterning device, such as a mask, and subsequently developing energy sensitive resist material 808 in an appropriate developer. After energy sensitive resist material 808 has been developed, a defined pattern of through openings 840 is present in energy sensitive resist material 808, as shown in Figure 2C.

[0083] Thereafter, referring to Figure 2D, the pattern defined in energy sensitive resist material 808 is transferred through the tin oxide layer 847 using the energy sensitive resist material 808 as a mask. An appropriate chemical etchant is used that selectively etches the tin oxide layer 847 over the energy sensitive resist material 808 and the material layer 844, extending openings 840 to the surface of material layer 844. Appropriate chemical etchants may include reducing or halogenated chemistries including but not limited to hydrogen, ammonia, and various chlorine containing molecules.

[0084] Referring to Figure 2E, the pattern is then transferred through material layer 844 using the tin oxide layer 847 as a hardmask. In this process step, an etchant is used that selectively removes material layer 844 over the tin oxide layer 847. After the material layer 844 is patterned, the tin oxide layer 847 can optionally be stripped from the substrate 834.

Examples of Deposition Processes

[0085] Figure 3 is a process flow diagram depicting a method for depositing a tin oxide film according to an embodiment. Figure 2 is a schematic showing cross-sectional views of a substrate at different stages of an integrated circuit fabrication sequence.

Entegris, EX1004, p. 1068

[0086] It should be noted that the sequence of steps illustrated are not intended to be limiting as to the scope of Formula I described herein, since one or more steps may be added, deleted and/or reordered without deviating from the basic scope of the invention.

[0087] The method 100 begins at block 110 by providing a substrate having a material layer deposited thereon. The substrate and the material layer may be the substrate 834 and the material layer 844 as shown in Figures 2A and 2B.

[0088] At block 120, a compound of Formula I is flowed into the processing volume from a metal precursor source. The metal containing precursor is allowed sufficient residence time to adhere to the substrate surface 834, after which an oxidant is flowed into the processing volume. Suitable oxidants include, but are not limited to, compounds such as H_2O in the gaseous phase, H_2O_2 in the gaseous phase, O_2, O_3, NO, NO_2, CO, and CO_2.

[0089] At block 130, a plasma is generated in the interior processing volume, allowing the compound of Formula I to react with the ionized oxidizing gases to form a tin oxide layer on the material layer.

[0090] The tin oxide layer may be formed by any suitable deposition process, such as a plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) process or a plasma-enhanced atomic layer deposition (PEALD) process. Alternatively, the plasma-enhanced thermal decomposition or reactive process as discussed above may not be used. Instead, the substrate is exposed to the gas mixture of the carbon-containing precursor, the compound of embodiments of the invention, and the reducing agent in the processing volume, which is maintained at an elevated temperature suitable for thermal decomposition of the gas mixture. Other deposition processes, such as a metal-organic CVD (MOCVD) process and atomic layer deposition (ALD) process may also be used to form the deposited metal-oxide.

[0091] Certain or all of the processes described in blocks 120 to 130 of Figure 3 may be repeated until a desired thickness is reached. Thickness of the tin oxide layer 847 is variable, depending upon the stage of processing. In one embodiment, the tin oxide layer 847 may have a thickness from about 50Å to about 500Å, such as about 100Å to about 200Å such that the tin oxide layer can be consumed during the main etch process with excellent hardmask performance (e.g., good CD control and feature profile). The resulting tin oxide hardmask may be used in various applications such as deep oxide contact etches, DRAM capacitor mold etches, and line and/or space etches. In the case of the line and space etch applications such as shallow trench isolation etch hardmask, gate etch hardmask and bit-line etch hardmask, the tin oxide layer may have about 100Å to about 200Å. Depending upon the etch

Entegris, EX1004, p. 1069

selectivity of the dense and isolated regions, the thickness of the layers may be tuned accordingly.

[0092] Once a tin oxide layer 847 with a desired thickness is deposited on the material layer 844, the substrate may be subjected to additional processes, such as the deposition process to form an energy sensitive resist material 808 on the tin oxide layer 847, and/or patterning process, as discussed above. The tin oxide layer 847 may be patterned using a standard photoresist patterning techniques. The metal tin oxide layer 847 may be removed using a solution comprising hydrogen peroxide and sulfuric acid. One solution comprising hydrogen peroxide and sulfuric acid is known as Piranha solution or Piranha etch. The tin oxide layer 847 may also be removed using etch chemistries containing hydrogen, deuterium, oxygen, and halogens (e.g. fluorine or chlorine), for example, Cl_2/O_2, CF_4/O_2, $Cl_2/O_2/CF_4$. A purge process using a suitable purge gas, such as argon, nitrogen, helium, or combination thereof, may be performed between the processes described above to prevent unwanted condensation of the gas or byproducts on the chamber walls or other component components. The purge process may be performed with no application of RF power.

[0093] In general, the following examples of deposition process parameters may be used to form the tin oxide layer on a 300 mm substrate. The process parameters may range from a wafer temperature of about 25°C. to about 700°C., for example, between about 200°C. to about 500°C., depending on the application of the hardmask film. The chamber pressure may range from a chamber pressure of about 1 Torr to about 20 Torr, for example, between about 2 Torr and about 10 Torr. The flow rate of the tin oxide-containing precursor may be from about 100 sccm to about 5,000 sccm, for example, between about 400 sccm and about 2,000 sccm. If a liquid source is used, the precursor flow may be between about 50 mg/min to about 1000 mg/min. If a gaseous source is used, the precursor flow may be between about 200 sccm to about 5000 sccm, for example about 200 sccm to about 600 sccm. The flow rate of a dilution gas may individually range from about 0 sccm to about 20,000 sccm, for example from about 2,000 sccm to about 10,000 sccm. The flow rate of a plasma-initiating gas may individually range from about 0 sccm to about 20,000 sccm, for example from about 200 sccm to about 2,000 sccm. The flow rate of the metal-containing precursor may be from about 1,000 sccm to about 15,000 sccm, for example, between about 5,000 sccm and about 13,000 sccm. The flow rate of the reducing agent may be from about 200 sccm to about 15,000 sccm, for example, between about 1,000 sccm and about 3,000 sccm.

[0094] Plasma may be generated by applying RF power at a power density to substrate surface area of from about 0.001 W/cm2 to about 5 W/cm2, such as from about 0.01 W/cm2

Entegris, EX1004, p. 1070

to about 1 W/cm2, for example about 0.04 W/cm2 to about 0.07 W/cm2. The power application may be from about 1 W to about 2,000 W, such as from about 10 W to about 100 W, for a 300 mm substrate. RF power can be either single frequency or dual frequency. A dual frequency RF power application is believed to provide independent control of flux and ion energy since the energy of the ions hitting the film surface influences the film density. The applied RF power and use of one or more frequencies may be varied based upon the substrate size and the equipment used. If a single frequency power is used, the frequency power may be between about 10 KHz and about 30 MHz, for example about 13.56 MHz or greater, such as 27 MHz or 60 MHz. If a dual-frequency RF power is used to generate the plasma, a mixed RF power may be used. The mixed RF power may provide a high frequency power in a range from about 10 MHz to about 60 MHz, for example, about 13.56 MHz, 27 MHz or 60 MHz, as well as a low frequency power in a range of from about 10 KHz to about 1MHz, for example, about 350 KHz. Electrode spacing, i.e., the distance between a substrate and a showerhead, may be from about 200 mils to about 1000 mils, for example, from about 280 mils to about 300 mils spacing.

[0095] The process range as discussed herein provides a typical deposition rate for the tin oxide layer in the range of about 0.1Å/cycle to about 2Å/cycle and can be implemented on a 300 mm substrate in a deposition chamber from most commercially available CVD and ALD processing chambers. The metal-doped oxide layer may be deposited to a thickness between about 50Å and about 500Å, such as between about 100Å and about 200Å.

[0096] Compounds of Formula I may also be used in spacer-defined double patterning techniques, as illustrated in Figure 4. The steps for such a process are as follows:

(a) Deposition of a layer of (photo)resist onto a silicon substrate, then form a pattern in the resist with Extreme Ultra Violet (EUV), Deep Ultra Violet (DUV), or electron-beam (e-beam), or other lithography. The photoresist is then developed to give the pattern.

(b) Deposit a spacer layer onto the resist using energy-enhanced ALD.

(c) Perform an anisotropic etch to remove the tops of the features, using reactive ion etching (RIE) or ion milling (IM), ideally leaving a square (non-rounded) corner to the spacer.

(d) Remove the photoresist, either by a wet or plasma etch.

(e) Anisotropically etch into the target layer (e.g. silicon).

(f) Remove the spacer, leaving your patterned substrate.

Entegris, EX1004, p. 1071

[0097] Compounds of Formula I may be prepared by processes known in the art. The examples below are illustrative of such processes, but are not intended to be limiting.

Example 1: Synthesis of $Me_3Sn(NMe_2)$

[0098] In a 250 mL flask was charged 20 mL of 2.5M Butyllithium solution in hexane and 50 mL of anhydrous hexane. To the solution, Me_2NH gas was passed till fully reacted and the reaction mixture was stirred for 2 hrs. The solution of 10 g of Me_3SnCl in 100 mLof anhydrous hexanewas then added and the mixture was stirred for 12 hrs. Filtration was carried out to remove solid. The solvent was removed under reduced pressure. The liquid product was purified by distillation under reduced pressure. NMR confirmed the product to be Me_3SnNMe_2, as shown in Figure 5.

Example 2: Synthesis of $Sn(NMe_2)_4$

[0099] In a 250 mL flask was charged 80 mL of 2.5M Butyllithium solution in hexane and 50 mL of anhydrous hexane. To the solution, Me_2NH gas was passed till fully reacted and the reaction mixture was stirred for 2 hrs. The solution of 13 g of $SnCl_4$ in 100 mL of anhydrous benzene was then added and the mixture was refluxed for 4 hrs. Once cooled, filtration was carried out to remove solid. The solvent was removed under reduced pressure. The liquid product was purified by distillation under reduced pressure. NMR confirmed the product to be $Sn(NMe_2)_4$, as shown in Figure 6.

Example 3: Synthesis of $Me_2Sn(NEtMe)_2$

[0100] Under inert atmosphere, a 1 L round bottom flask was charged with 25.00 mL of 2.5M Butyllithium solution in hexane and 200 mL of anhydrous hexane, followed by a slow addition of 5.40 mL of HNEtMe in 100 mL of anhydrous hexane. The reaction mixture was then stirred at room temperature for 1 h. The solution of 6.70 g of Me_2SnCl_2 in 200 mL of anhydrous benzene was then added to the flask (while cooled in the ice bath), and the reaction mixture was left stirring at room temperature overnight. The solvent was removed under reduced pressure from the filtrate. The liquid product was isolated by distillation under reduced pressure (80□C at 9.8 x 10^{-2} Torr). As shown in Figure 7, the product was confirmed to be $Me_2Sn(NEtMe)_2$ by NMR spectroscopy.

1) nBuLi + HNEtMe → LiNEtMe + butane Formula II

2) Me_2SnCl_2 + 2 LiNEtMe → $Me_2Sn(NEtMe)_2$ + 2LiCl Formula III

Entegris, EX1004, p. 1072

Example 4: Synthesis of $Bu_2Sn(NMe_2)_2$

[0101] In a 250 mL flask was charged 24 mL of 2.5M Butyllithium solution in hexane and 100 mL of anhydrous hexane. To the solution, Me_2NH gas was passed till fully reacted and the reaction mixture was stirred for 2 hrs. The solution of 9.11 g of Bu_2SnCl_2 in 100 mL of anhydrous benzene was then added and the mixture was stirred for 4 hrs. Filtration was carried out to remove solid. The solvent was removed under reduced pressure. The liquid product was purified by distillation under reduced pressure. NMR confirmed the product to be $Bu_2Sn(NMe_2)_2$, as shown in Figure 8.

Example 5: Synthesis of Me_2SnEt_2

[0102] 6.59 g of Me_2SnCl_2 was dissolved in 100 mL of anhydrous ether, followed by the addition of 30 mL of 3M EtMgBr under N_2. After stirring for 4 hrs, mixture was treated with 0.1MHCl solution and organic layer was collected. The collected organic layer was then treated with saturated NaHCO3 solution and organic layer is collected. Distillation under N_2 was carried out to remove ether. Purification was carried out by distillation under reduced pressure. As shown in Figure 9, NMR confirmed the product to be Me_2SnEt_2.

Example 6: Synthesis of Me_4Sn

[0103] To the solution of 23.5 g of $SnCl_4$ in ether was added 150 mL of 3M MeMgI under N_2. After stirring for 4 hrs, mixture was treated with 0.1 M HCl solution and organic layer was collected. The collected organic layer was then treated with saturated $NaHCO_3$ solution and organic layer is collected. Fractional distillation was carried out to remove ether. Purification was carried out by distillation under reduced pressure. As shown in Figure 10, NMR confirmed the product to be Me_4Sn.

Example 7: Synthesis of $Bu_2Sn(OMe)_2$

[0104] To a 250 mL flask was charged 20 g of Bu_2SnCl_2 and 20 mL of anhydrous methanol, followed by the addition of 7 g of sodium methoxide in 30 mL of anhydrous methanol. The resulting mixture was refluxed for 12 hrs. Filtration was carried out to remove solid. The solvent was removed under reduced pressure. The liquid product was purified by distillation under reduced pressure. As shown in Figure 11, NMR confirmed the product to be $Bu_2Sn(OMe)_2$.

Entegris, EX1004, p. 1073

Example 8: Synthesis of $Bu_2Sn(OAc)_2$

[0105] Sodium acetate was first made by adding 6 g acetic acid into a solution of 5.4 g of sodium methoxide in 30mL of anhydrous methanol. This was then added into the mixture of 30 g of Bu_2SnCl_2 in 30 mL of anhydrous methanol. The resulting mixture was refluxed for 4 hrs. Filtration was carried out to remove solid. The solvent was removed under reduced pressure. The liquid product was purified by distillation under reduced pressure. As shown in Figure 12, NMR confirmed the product to be $Bu_2Sn(OAc)_2$.

Example 9: Synthesis of $Et_2Sn(NMe_2)_2$

[0106] A 1 L flask was charged with 22 mL of 2.5M Butyllithium solution in hexane and 400 mL of anhydrous hexane. Me_2NH gas was passed through the solution, and the reaction mixture was stirred for 1 h. The solution of 6.71 g of Et_2SnCl_2 in 100 mL of anhydrous benzene was then added and the mixture was stirred for 4 hrs. Filtration was carried out to remove any solid products. The solvent was removed under reduced pressure from the filtrate. The liquid product was purified by distillation under reduced pressure. As shown in Figure 13, NMR confirmed the product to be $Et_2Sn(NMe_2)_2$.

Example 10: Synthesis of $Me_2Sn(NEt_2)_2$

[0107] In a 250 mL flask was charged 24 mL of 2.5M Butyllithium solution in hexane and 50 mL of anhydrous hexane, followed by the addition of 4.39 g of Et_2NH. The reaction mixture was stirred for 2 hrs. The solution of 6.59 g of Me_2SnCl_2 in 100 mL of anhydrous ether was then added and the mixture was stirred for 4 hrs. Filtration was carried out to remove solid. The solvent was removed under reduced pressure. The liquid product was purified by distillation under reduced pressure. As shown in Figure 14, NMR confirmed the product to be $Me_2Sn(NEt_2)_2$.

Example 11: Synthesis of $Sn(Pyrrolidinyl)_4$

[0108] Under inert atmosphere, a 100 mL round bottom flask was charged with 0.5 mL of $Sn(NMe_2)_4$ and 25 mL of anhydrous hexane, followed by a drop-wise addition of 1.1 mL of pyrrolidene. After stirring the reaction mixture at room temperature for 2 h, the solvent was removed via distillation under reduced pressure. The residue remaining in the reaction flask was confirmed to be $Sn(Pyrrolodinyl)_4$ by NMR spectroscopy, as shown in Figure 15.

Entegris, EX1004, p. 1074

Example 12: Synthesis of Bu2Sn(Pyrrolodinyl)$_2$

[0109] Under inert atmosphere, a 1 L round bottom flask was charged with 25 mL of 2.5M Butyllithium solution in hexane and 200 mL of anhydrous hexane, followed by a slow addition of 5.3 mL of pyrrolidene in 25 mL of anhydrous hexane. The reaction mixture was then stirred at room temperature for 1 h, and then placed into the ice bath. The solution of 9.46 g of Bu_2SnCl_2 in 50 mL of anhydrous hexane was then added to the flask, and the reaction mixture was left stirring at room temperature for 2 h. Filtration was carried out to remove any solid products. The solvent was removed under reduced pressure from the filtrate. As shown in Figure 16, the product was confirmed to be $Bu_2Sn(Pyrrolodinyl)_2$ by NMR spectroscopy.

Example 13: Synthesis of $Et_2Sn(Pyrrolodinyl)_2$

[0110] Under inert atmosphere, a 1 L round bottom flask was charged with 5.3 mL of pyrrolidene and 200 mL of anhydrous pentane. Once the reaction flask was placed in the ice bath, 25 mL of 2.5M Butyllithium solution in hexane were slowly added to the reaction flask while stirring vigorously. The reaction mixture was then stirred at room temperature for 1 h, and then placed back into the ice bath. The solution of 7.7 g of Et_2SnCl_2 in 100 mL of anhydrous pentane and 20 mL of anhydrous benzene was then added to the flask, and the reaction mixture was left stirring at room temperature overnight. Filtration was carried out to remove any solid products. The solvent was removed under reduced pressure from the filtrate. Final product was purified via vacuum distillation. As shown in Figure 17, the product is confirmed to be $Et_2Sn(Pyrrolodinyl)_2$ by NMR spectroscopy.

Example 14: Synthesis of $Me_2Sn(NMe_2)_2$

[0111] Under inert atmosphere, a 1 L flask was charged with 25 mL of 2.5M Butyllithium solution in hexane and 400 mL of anhydrous hexane. The reaction flask was placed in the ice bath and Me_2NH gas was passed through the solution until a white slushy solution was obtained (ca. 15 min). Afterwards the reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature. The reaction flask was placed in the ice bath again and the solution of 6.7 g of Me_2SnCl_2 in 100 mL of anhydrous benzene was slowly added, and the mixture was stirred overnight at room temperature. Filtration was carried out to remove any solid products. The solvent was removed under reduced pressure from the filtrate. The liquid product was

Entegris, EX1004, p. 1075

purified by distillation under reduced pressure. As shown in Figure 18, the product is confirmed to be $Me_2Sn(NMe_2)_2$ by NMR spectroscopy.

Example 15: Synthesis of $tBuSn(NMe_2)_3$

[0112] $Sn(NMe_2)_4 + tBuLi \rightarrow tBuSn(NMe_2)_3 + LiNMe_2$ Formula IV

[0113] Under inert atmosphere, a 5 L round bottom flask was charged with 100 mL of $Sn(NMe_2)_4$ and ca. 3 L of anhydrous hexane. The mixture was stirred using a mechanical stirrer, and placed in the ethylene-glycol bath at -15 °C. In the glovebox, a 1 L flask was loaded with 200 mL of 1.7M tert-butyllithium solution in anhydrous hexane, and ca. 200 mL of anhydrous hexane. The tBuLi solution was then slowly added to the reaction flask. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. The stirring was then stopped, and salts were left to precipitate out of the reaction mixture overnight. The liquid was cannulated into another 5 L round bottom flask. The solvents were removed via distillation, and 62 g of the final product were isolated by distillation under reduced pressure (120 °C, 6.2×10^{-2} Torr). As shown in Figure 19, the product was confirmed to be $tBuSn(NMe_2)_3$ by NMR spectroscopy. 90% $tBuSn(NMe_2)_3$ and 10% $tBu_2Sn(NMe_2)_2$.

[0114] Similarly, complexes of the type $RSn(NEtMe)_3$ can be synthesized following the above procedure by reacting $Sn(NEtMe)_4$ with RLi, where R=Et, *i*Pr, *i*Bu, *n*Pr

$Sn(NEtMe)_4 + RLi \rightarrow RSn(NEtMe)_3 + LiNEtMe$ Formula V

where R = Et, *i*Pr, *i*Bu, *n*Pr

Example 16: $Sn(NEtMe)_4 + EtLi \rightarrow EtSn(NEtMe)_3 + LiNEtMe$

[0115] Under inert atmosphere, a 5 L round bottom flask was charged with 100 g of $Sn(NEtMe)_4$ and ca. 2.5 L of anhydrous hexane. The mixture was stirred using a mechanical stirrer, and placed in the ethylene-glycol bath at -15 °C. In the glovebox, a 1 L flask was loaded with 655 mL of 0.5 M ethyllithium solution in anhydrous benzene, and ca. 200 mL of anhydrous benzene. The EtLi solution was then slowly added to the reaction flask. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. The stirring was then stopped, and salts were left to precipitate out of the reaction mixture overnight. The liquid was cannulated into another 5 L round bottom flask. The solvents were removed via distillation, and the final product isolated via distillation under reduced pressure.

Entegris, EX1004, p. 1076

Example 17: $Sn(NEtMe)_4$ + iPrLi → $iPrSn(NEtMe)_3$ + LiNEtMe

[0116] Under inert atmosphere, a 5 L round bottom flask was charged with 100 g of $Sn(NEtMe)_4$ and ca. 2.5 L of anhydrous hexane. The mixture was stirred using a mechanical stirrer, and placed in the ethylene-glycol bath at -15 °C. In the glovebox, a 1 L flask was loaded with 468 mL of 0.7 M isopropyllithium solution in anhydrous pentane, and ca. 200 mL of anhydrous hexane. The iPrLi solution was then slowly added to the reaction flask. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. The stirring was then stopped, and salts were left to precipitate out of the reaction mixture overnight. The liquid was cannulated into another 5 L round bottom flask. The solvents were removed via distillation, and the final product isolated via distillation under reduced pressure.

Example 18: $Sn(NEtMe)_4$ + iBuLi → $iBuSn(NEtMe)_3$ + LiNEtMe

[0117] Under inert atmosphere, a 5 L round bottom flask was charged with 100 g of $Sn(NEtMe)_4$ and ca. 3 L of anhydrous hexane. The mixture was stirred using a mechanical stirrer, and placed in the ethylene-glycol bath at -15 °C. In the glovebox, a 1 L flask was loaded with 193 mL of 1.7 M isobutyllithium solution in anhydrous heptane, and ca. 200 mL of anhydrous hexane. The iBuLi solution was then slowly added to the reaction flask. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. The stirring was then stopped, and salts were left to precipitate out of the reaction mixture overnight. The liquid was cannulated into another 5 L round bottom flask. The solvents were removed via distillation, and the final product isolated via distillation under reduced pressure.

Example 19: $Sn(NEtMe)_4$ + nPrLi → $nPrSn(NEtMe)_3$ + LiNEtMe

[0118] Under inert atmosphere, a 5 L round bottom flask was charged with 100 g of $Sn(NEtMe)_4$ and ca. 3 L of anhydrous hexane. The mixture was stirred using a mechanical stirrer, and placed in the ethylene-glycol bath at -15 °C. In the glovebox, a 1 L flask was loaded with 193 mL of 1.7 M n-propyllithium solution in anhydrous heptane, and ca. 200 mL of anhydrous hexane. The nPrLi solution was then slowly added to the reaction flask. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. The stirring was then stopped, and salts were left to precipitate out of the reaction mixture overnight. The liquid was cannulated into another 5 L round bottom flask. The solvents were removed via distillation, and the final product isolated via distillation under reduced pressure.

Example 20: Comparative Reactivity Tests

Entegris, EX1004, p. 1077

[0119] a)

- To $Sn(NMe_2)_4$ was added water. Reaction took place spontaneously. The clear $Sn(NMe_2)_4$ turned cloudy and a white solid formed.
- To $Sn(NMe_2)_4$ was added anhydrous ethanol. The mixture warmed up and NMR confirmed the complete replacement of $-NMe_2$ group by –OEt group. More ethanol was added and NMR was carried out to further confirm the completion of the reaction (Figure 20).

[0120] b)

- To Me_3SnNMe_2 was added water. NMR indicated that no reaction took place. The mixture was heated at 50 °C for 1 hr. NMR showed that reaction took place (Figure 21).
- To Me_3SnNMe_2 was added anhydrous methanol. NMR indicated that no reaction took place. The mixture was heated at 50 °C for 1 hr. The clear solution turned cloudy. NMR confirmed that reaction had taken place.

[0121] c)

- To $Bu_2Sn(OAc)_2$ was added water. Reaction took place spontaneously. The clear $Bu_2Sn(OAc)_2$ turned cloudy and a white solid formed.
- To $Bu_2Sn(OAc)_2$ was added anhydrous methanol. NMR showed that no reaction took place (Figure 22).

[0122] d)

- To $Bu_2Sn(OMe)_2$ was added water. Reaction took place spontaneously. The clear $Bu_2Sn(OMe)_2$ turned cloudy and a white solid formed.
- To $Bu_2Sn(OMe)_2$ was added acetic acid. NMR shows that some –OMe group has been replaced by –OAc group (Figure 23).

[0123] e)

- To $Bu_2Sn(NMe_2)_2$ was added water. Reaction took place spontaneously. The clear $Bu_2Sn(NMe_2)_2$ turned cloudy and a white solid formed.
- To $Bu_2Sn(NMe_2)_2$ was added Methanol. NMR shows that some $-NMe_2$ group has been replaced by –OMe group (Figure 24).

Example 21: Thermal Stability Tests

[0124] Thermal stability tests of compounds of Formula I were carried out in sealed glass ampoules, which were heated at a set temperature for 1 hr. NMR was performed to see if there had been any thermal decomposition. A visual check was also used, looking for solid

Entegris, EX1004, p. 1078

formation after heat treatment. Figure 25 shows NMR of Me_4Sn before and after heating at 200°C. There was no significant change after heating at 200°C for 1hr based on both NMR and visual check.

[0125] Figure 26 shows NMR of $Et_2Sn(NMe_2)_2$ before and after heating at 200°C. There was no significant change after heating at 200°C for 1hr based on both NMR and visual check.

[0126] Figure 27 shows NMR of $Me_2Sn(NMe_2)_2$ before and after heating at 150°C. There was no significant change after heating at 150°C for 24 hr based on both NMR and visual check.

[0127] Figure 28 shows the decomposition temperature of representative compounds of Formula I.

[0128] Table 1 below summarizes deposition and reactivity data for illustrative compounds of Formula I.

Table 1:

Assignment	Materials	H_2O	Methanol	Acetic acid	Reactivity (relative ranking)	Deposition rate (A/cycle)
1	Me_4Sn	No	No	No	0.1	0.1-0.2
2	$Me_3Sn(NMe_2)$	Yes at 50C, No at RT	No at 50C, No at RT	Most likely, but form salt	0.5	0.25 predicted
	$Me_2Sn(NMe_2)_2$	Yes	Yes	Yes	4	1.0-1.2
	$Me_2Sn(NEtMe)_2$	Yes	Yes	Yes	4	1.0-1.2 predicted
3	$Bu_2Sn(OAc)_2$	Yes	No	N/A	2	0.4 predicted
4	$Bu_2Sn(OMe)_2$	Yes		Yes, partially	2.5	0.5 predicted
5	$Bu_2Sn(Pyrro)_2$	Yes	Yes	Most likely, but form salt	2.5	0.5 predicted
6	$Bu_2Sn(NMe_2)_2$	Yes	Yes	Most likely, but form salt	2.5	0.6 predicted
7	$Sn(NMe_2)_4$	Yes	Yes	Most likely, but form salt	3	0.8 predicted
8	$Et_2Sn(NMe_2)_2$	Yes	Yes	Yes	3	0.8 predicted

Entegris, EX1004, p. 1079

[0129] These results demonstrate that compounds of Formula I are thermally stable, showing that delivery of the compound to the deposition chamber will take place without observable decomposition occurring.

Example 22: SnO_2 Deposition Using $Me_2Sn(NMe_2)_2$

[0130] Deposition of SnO_2 was carried out using $Me_2Sn(NMe_2)_2$ and an oxidizing plasma between 40 and 180 °C with deposition rate of 1.4 to 0.8 Å (angstrom) per cycle achieved at 40 and 180 °C respectively. Lower temperature deposition is used to reduce the damage of the underlying photo-resist, amorphous silicon or amorphous carbon layers.

[0131] It was also found that symmetric molecules, such as Me_4Sn, has low reactivity and absorption characteristics to allow it to function as an efficient ALD precursor, resulting in only 0.1 A/cycle deprates. In particular embodiments, examples of molecules with improved effectiveness and efficiency are the asymmetric molecules with higher reactivity and absorption and surface reaction properties that lead to higher deprate films that rival the benchmark of 1A per ALD cycle like is known for common SiO_2 ALD precursors. Particular examples of asymmetric molecules include $Me_2Sn(NMe_2)_2$ and $Me_2Sn(NEtMe)_2$, where final deposition rates are 0.8 to 1.4 A/cycle depending on process conditions. The resulting cost reduction for moving to the more reactive molecules is on the order of 5-10 times cost reduction.

[0132] It was also found that keeping a single molecule of $Me_2Sn(NMe_2)_2$ stable is difficult at temperatures above 10°C. To improve stability and preventing decomposition, other Sn based compounds, for example $MeSn(NMe_2)_3$ or $Sn(NMe_2)_4$ may be added in a mixture with $Me_2Sn(NMe_2)_2$.

Multistage distillation

[0133] Various forms of multistage distillation are known in the chemical manufacturing industry, but have not been employed for the purification of organometallic materials that include tetramethy tin or other compounds of Formula I.

[0134] As illustrated by the schematic shown in Figure 29, multiple-effect or multistage distillation (MED) is a distillation process often used for sea water desalination. It consists of multiple stages or "effects". (In schematic in Figure 29 the first stage is at the top. Pink areas are vapor, lighter blue areas are liquid feed material. The turquoise represents condensate. It is not shown how feed material enters other stages than the first, however those should be readily understood. F - feed in. S - heating steam in. C - heating steam out. W – purified

Entegris, EX1004, p. 1080

material (condensate) out. R – waste material out. O - coolant in. P - coolant out. VC is the last-stage cooler.) In each stage the feed material is heated by steam in tubes. Some of the feed material evaporates, and this steam flows into the tubes of the next stage, heating and evaporating more of the distillate. Each stage essentially reuses the energy from the previous stage.

[0135] The plant can be seen as a sequence of closed spaces separated by tube walls, with a heat source at one end and a heat sink at the other. Each space consists of two communicating subspaces, the exterior of the tubes of stage n and the interior of the tubes in stage n+1. Each space has a lower temperature and pressure than the previous space, and the tube walls have intermediate temperatures between the temperatures of the fluids on each side. The pressure in a space cannot be in equilibrium with the temperatures of the walls of both subspaces; it has an intermediate pressure. As a result, the pressure is too low or the temperature too high in the first subspace, and the feed material evaporates. In the second subspace, the pressure is too high or the temperature too low, and the vapor condenses. This carries evaporation energy from the warmer first subspace to the colder second subspace. At the second subspace the energy flows by conduction through the tube walls to the colder next space.

[0136] As shown by Table 2 below, purification of $SnMe_4$ by multistage distillation results in a compound having significantly lower levels of impurities compared to that purified by conventional means.

Entegris, EX1004, p. 1081

Table 2:

Element	Multistage	Single stage option 1	Single stage option 2	Average single stage	Delta Multi vs Single
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb % difference
Ag	5	10	5	7.5	-33%
Al	5	40	20	30	-83%
As	50	50	100	75	-33%
Au	10	10	5	7.5	33%
B	40	70	10	40	0%
Be	1	1	5	3	-67%
Bi	1	2	5	3.5	-71%
Ca	80	270	100	185	-57%
Cd	1	1	5	3	-67%
Co	0	1	5	3	-100%
Cr	2	3	5	4	-50%
Cu	4	12	5	8.5	-53%
Fe	11	31	10	20.5	-46%
Hf	0	0	5	2.5	-100%
K	30	30	20	25	20%
Li	2	5	50	27.5	-93%
Mg	8	35	50	42.5	-81%
Mn	0.5	0.5	5	2.75	-82%
Mo	0.5	1.8	5	3.4	-85%
Na	200	200	100	150	33%
Nb	0.5	0.5	5	2.75	-82%
N	150	150	5	77.5	94%
Pb	0.4	2.1	2	2.05	-80%
Pd	0.5	0.5	5	2.75	-82%
Pt	2	2	5	3.5	-43%
Rb	1	1	5	3	-67%
Re	0.5	0.5	5	2.75	-82%
Rh	0.5	0.5	5	2.75	-82%
Ru	0.5	0.5	5	2.75	-82%
Sb	20	120	250	185	-89%

Entegris, EX1004, p. 1082

[0137] The use of the terms "a" and "an" and "the" and similar referents in the context of describing the invention (especially in the context of the following claims) are to be construed to cover both the singular and the plural, unless otherwise indicated herein or clearly contradicted by context. The terms "comprising," "having," "including," and "containing" are to be construed as open-ended terms (i.e., meaning "including, but not limited to,") unless otherwise noted. The term "connected" is to be construed as partly or wholly contained within, attached to, or joined together, even if there is something intervening.

[0138] The recitation of ranges of values herein are merely intended to serve as a shorthand method of referring individually to each separate value falling within the range, unless otherwise indicated herein, and each separate value is incorporated into the specification as if it were individually recited herein.

[0139] All methods described herein can be performed in any suitable order unless otherwise indicated herein or otherwise clearly contradicted by context. The use of any and all examples, or exemplary language (e.g., "such as") provided herein, is intended merely to better illuminate embodiments of the invention and does not impose a limitation on the scope of the invention unless otherwise claimed. The various embodiments and elements can be interchanged or combined in any suitable manner as necessary.

[0140] No language in the specification should be construed as indicating any non-claimed element as essential to the practice of the invention.

[0141] It will be apparent to those skilled in the art that various modifications and variations can be made to the present invention without departing from the spirit and scope of the invention. There is no intention to limit the invention to the specific form or forms disclosed, but on the contrary, the intention is to cover all modifications, alternative constructions, and equivalents falling within the spirit and scope of the invention, as defined in the appended claims. Thus, it is intended that the present invention cover the modifications and variations of this invention provided they come within the scope of the appended claims and their equivalents.

Entegris, EX1004, p. 1083

CLAIMS

What is claimed is:

1. An organometallic compound of Formula 1:

R_x-Sn-A_{4-x} Formula I

wherein:

A is selected from the group consisting of ($Y_aR'_z$) and a 3- to 7-membered N-containing heterocyclic group;

each R group is independently selected from the group consisting of an alkyl or aryl group having from 1 to 10 carbon atoms;

each R' group is independently selected from the group consisting of an alkyl, acyl or aryl group having from 1 to 10 carbon atoms;

x is an integer from 0 to 4;

a is an integer from 0 to 1;

Y is selected from the group consisting of N, O, S, and P; and

z is 1 when Y is O, S or when Y is absent and z is 2 when Y is N or P.

2. The organometallic compound of claim 1, wherein A is selected from the group consisting of an (NR'_2) group and a 3- to 7-membered N-containing heterocyclic group.

3. The organometallic compound of claim 2, wherein A is an (NR'_2) group.

4. The organometallic compound of claim 2, wherein A is a 3- to 7-membered N-containing heterocyclic group.

5. The organometallic compound of claim 8, wherein A is a pyrrolidinyl group.

6. The organometallic compound of claim 1, wherein A_{4-x} is $(NMe_2)_2$ or $(NEtMe)_2$.

7. The organometallic compound of any one of the preceding claims, wherein each R and R' group is an independently selected alkyl group having from 1 to 10 carbon atoms.

8. The organometallic compound of claim 4, wherein each R and R' group is an independently selected alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms.

9. The organometallic compound of claim 5, wherein each R and R' group is an independently selected alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms.

10. The organometallic compound of claim 6, wherein each R and R' is independently selected from the group consisting of methyl, ethyl, propyl, iso-propyl, tert-butyl, iso-butyl and n-butyl.

11. The organometallic compound of any one of claims 1-6 or 8-12, wherein R and R' represent different alkyl groups.

Entegris, EX1004, p. 1084

12. The organometallic compound of claim 1, wherein the compound of Formula I is selected from the group consisting of $Me_2Sn(NMe_2)_2$, $Me_2Sn(NEtMe)_2$, t-BuSn(NEtMe)$_3$, i-PrSn(NEtMe)$_3$, n-Pr(NEtMe)$_3$, EtSN(NEtMe)$_3$, i-BuSn(NEtMe)$_3$, $Et_2Sn(NEtMe)_2$, $Me_2Sn(NEtMe)_2$, Sn(NEtMe)$_4$, $Bu_2Sn(NEtMe)_2$, $Et_2Sn(NMe_2)_2$, $Me_2Sn(NEt_2)_2$, Sn(Pyrrolidinyl)$_4$ and $Bu_2Sn(Pyrrolidinyl)_2$.

13. The organometallic compound of claim 12, wherein the compound of Formula I is selected from the group consisting of $Me_2Sn(NMe_2)_2$, $Me_2Sn(NEtMe)_2$, $Et_2Sn(NMe_2)_2$, $Me_2Sn(NEt_2)_2$, Sn(Pyrrolidinyl)$_4$, and $Bu_2Sn(Pyrrolidinyl)_2$.

14. The organometallic compound of claim 13, wherein the compound of Formula I is selected from the group consisting of $Me_2Sn(NEtMe)_2$ and $Me_2Sn(NMe_2)_2$.

15. The organometallic compound of claim 14, wherein the compound of Formula I is $Me_2Sn(NMe_2)_2$.

16. A composition comprising the organometallic compound of any one of the compounds in claims 1-6, 8-10, or 12-15 and another organometallic compound containing Sn.

17. The composition of claim 16, wherein the another organometallic compound is a compound of Formula I.

18. The composition of claim 16, wherein the another organometallic compound is selected from the group consisting of $MeSn(NMe_2)_3$ and $Sn(NMe_2)_4$.

19. A method for the deposition of a tin oxide layer on a substrate by a vapour deposition process, the method comprising the steps of:

a. providing at least one substrate having functional O-H groups covering the surface;

b. delivering to said substrate the organometallic compound of any of claims 1-6, 8-10, or 12-15 in the gaseous phase;

c. delivering to said substrate an oxygen source in the gaseous phase, forming the tin oxide layer; and

d. repeating steps a to c to generate the desired thickness of the tin oxide layer,

wherein steps b and c are carried out under activating conditions.

20. The method of claim 19, wherein the activation condition is plasma generation.

21. A method for spacer-defined double patterning deposition, the method comprising the steps of:

(a) depositing a layer of (photo)resist onto a substrate having functional O-H groups covering the surface, forming a pattern in the resist with electron-beam (e-beam) lithography, and developing the photoresist to give the pattern;

Entegris, EX1004, p. 1085

(b) depositing a spacer layer onto the resist using energy-enhanced ALD in the presence of the organometallic compound of any one of claims 1-6, 8-10, or 12-15;

(c) performing an anisotropic etch to remove the tops of the features, using reactive ion etching (RIE) or ion milling (IM);

(d) removing the photoresist, either by a wet or plasma etch;

(e) anisotropically etching into the target layer; and

(f) removing the spacer, leaving the patterned substrate.

22. A method of using multistage distillation to purify the organometallic compound of any one of claims 1-6, 8-10, or 12-15.

23. The method of claim 21, wherein 2 to 20 stages are required to reduce metal contamination to <1ppm.

24. The method of claim 21, wherein 2 to 20 stages are required to reduce metal contamination to <100ppb.

25. The method of claim 21, wherein 2 to 20 stages are required to reduce metal contamination to <10ppb.

26. The method of claim 21, wherein 2 to 20 stages are required to reduce metal contamination to 1ppb or less.

Entegris, EX1004, p. 1086

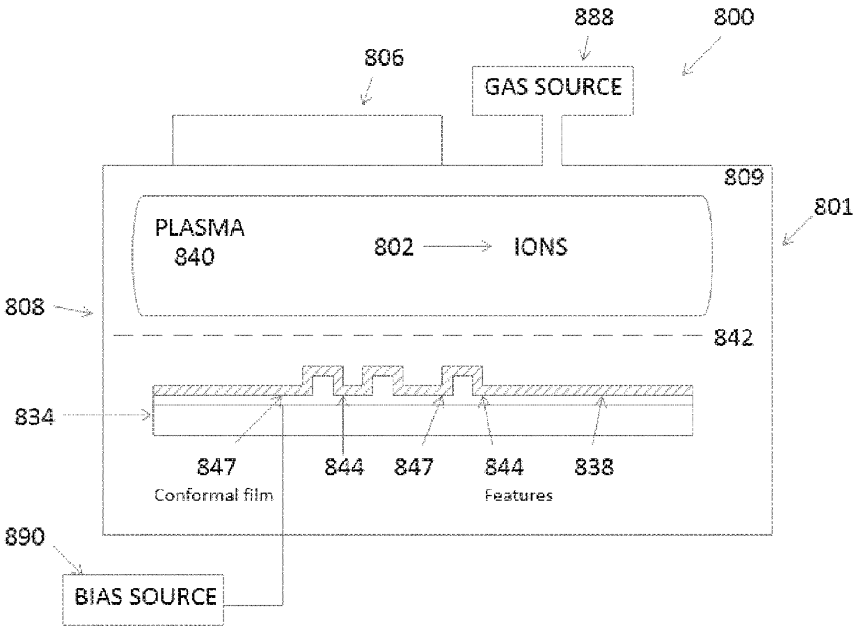


Figure 1: a sectional view of a processing chamber useful for the processes disclosed herein

Entegris, EX1004, p. 1087

Figure 2A



Figure 2B



Figure 2C

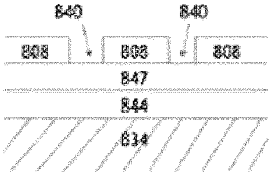


Figure 2D

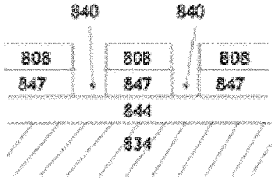


Figure 2E

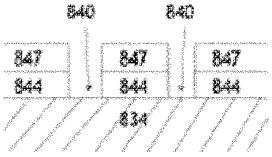


Figure 2: cross-sectional views of a substrate at different stages of an integrated circuit fabrication sequence using a compound of the invention

Entegris, EX1004, p. 1088

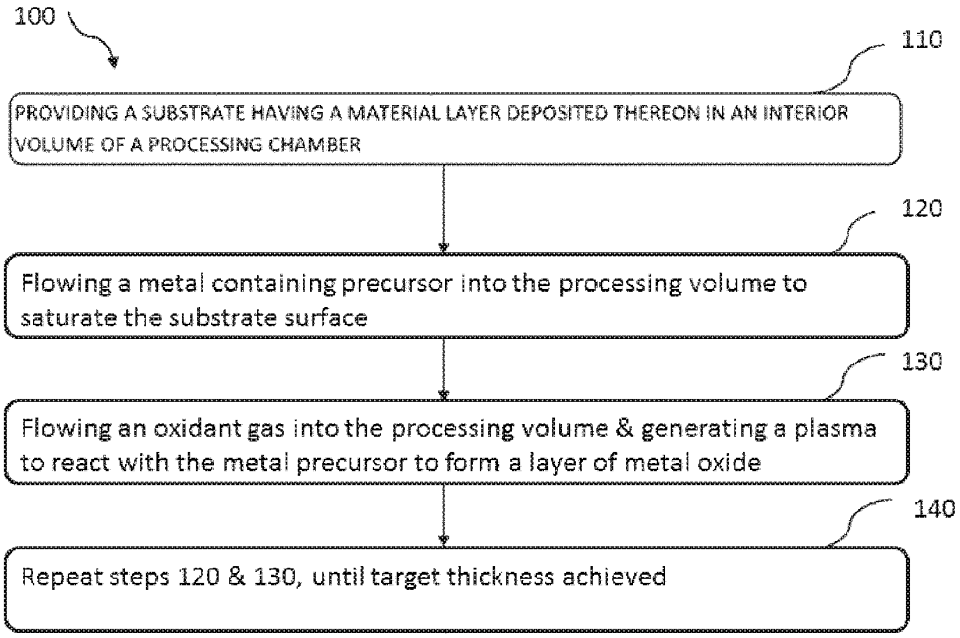


Figure 3: process flow diagram depicting a method for depositing a tin oxide film using a compound of the invention ("a metal containing precursor")

Entegris, EX1004, p. 1089

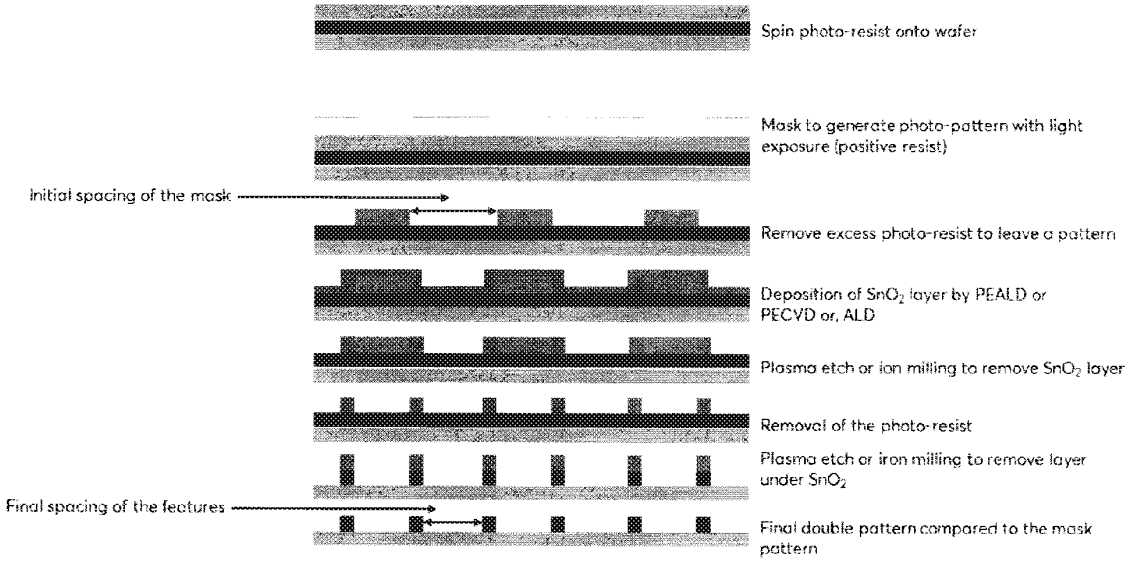


Figure 4: Schematic of a spacer-defined double-patterning technique using a compound of the invention

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

Entegris, EX1004, p. 1090

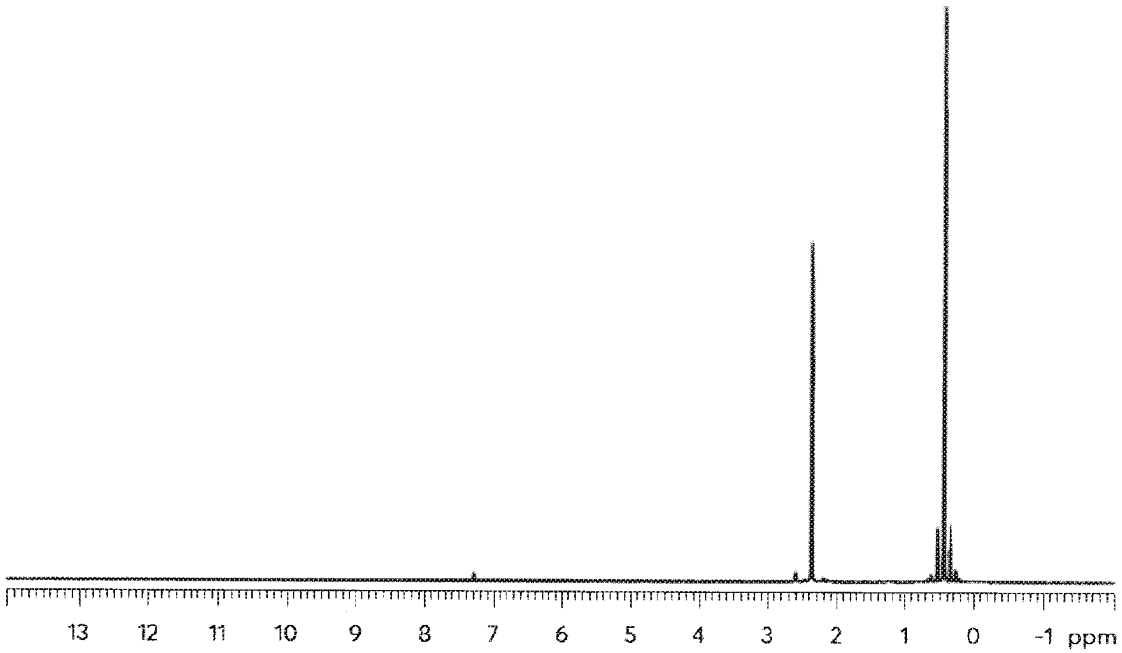


Figure 5: NMR spectrum of Me_3SnNMe_2

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

Entegris, EX1004, p. 1091

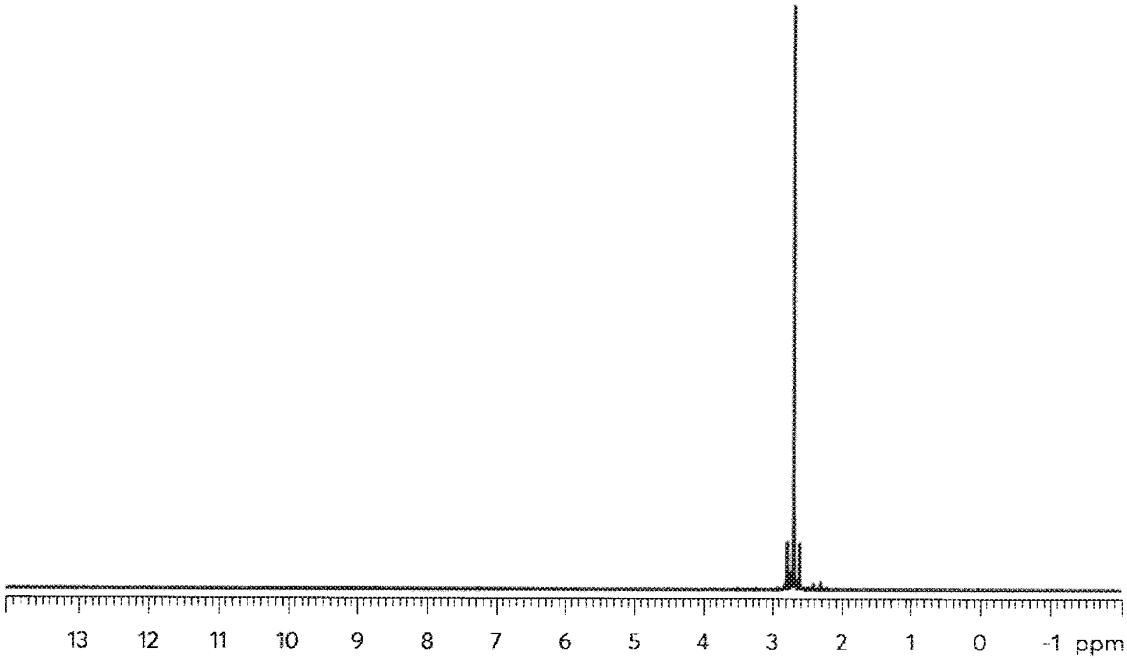


Figure 6: NMR spectrum of $Sn(NMe_2)_4$

Entegris, EX1004, p. 1092

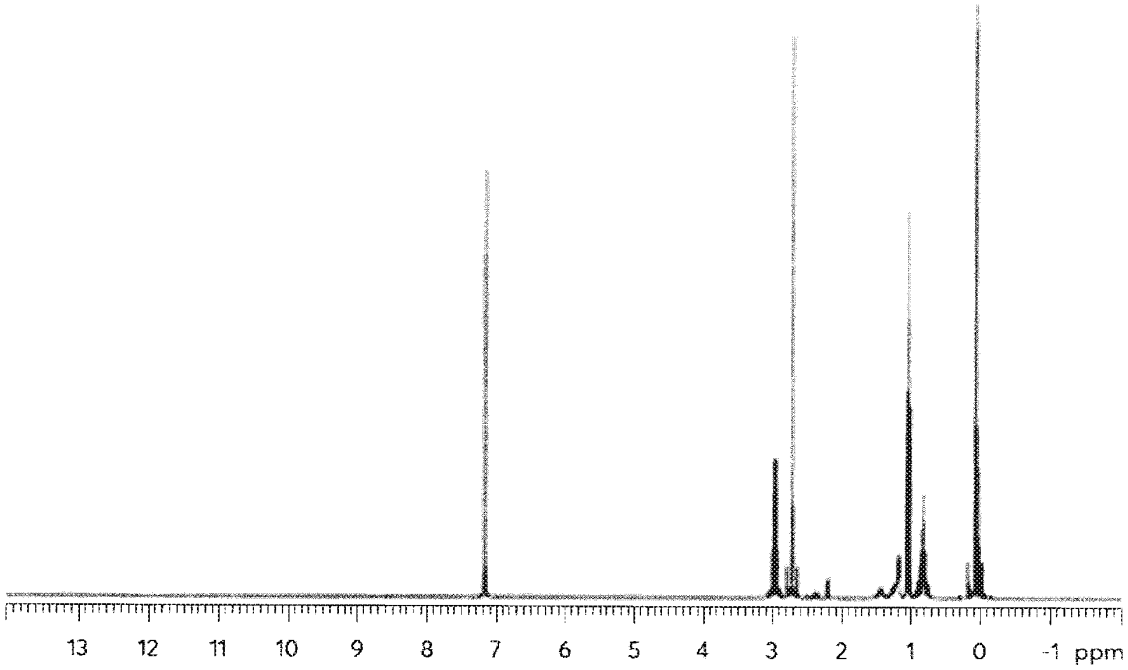


Figure 7: NMR of $Me_2Sn(NEtMe)_2$

Entegris, EX1004, p. 1093

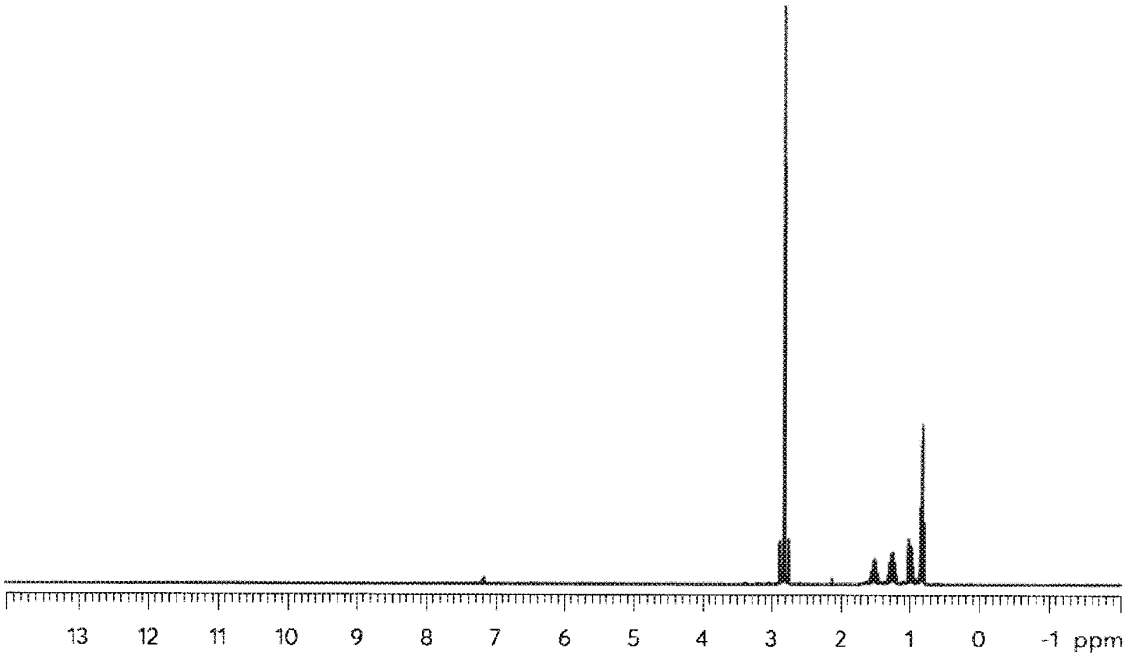


Figure 8: NMR of $Bu_2Sn(NMe_2)_2$

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

Entegris, EX1004, p. 1094

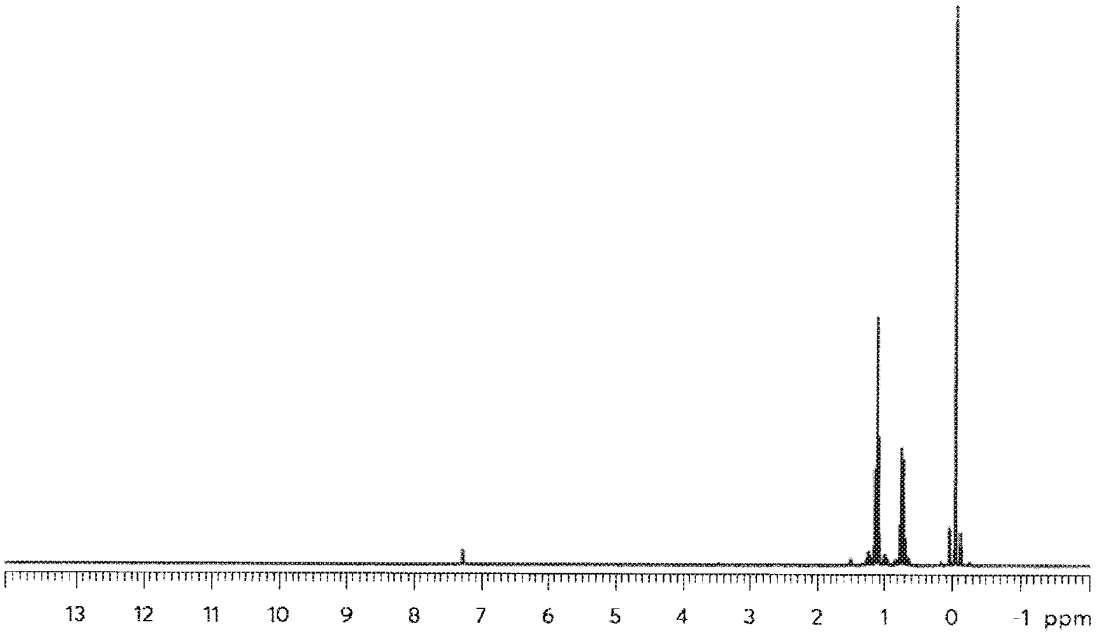


Figure 9: NMR of Me_2SnEt_2

Entegris, EX1004, p. 1095

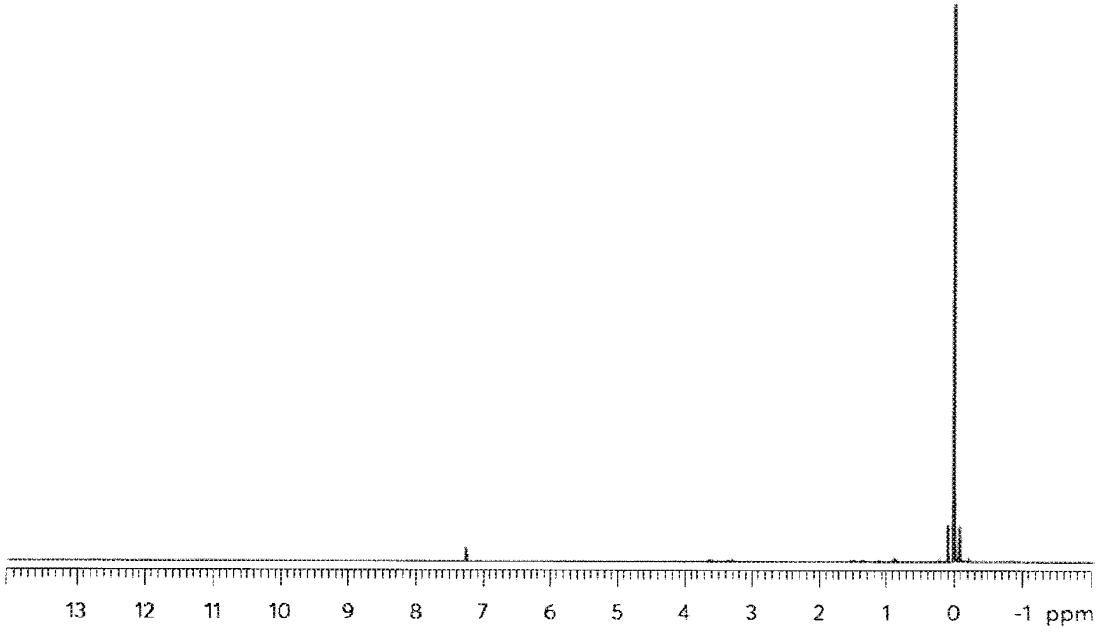


Figure 10: NMR of Me_4Sn

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

Entegris, EX1004, p. 1096

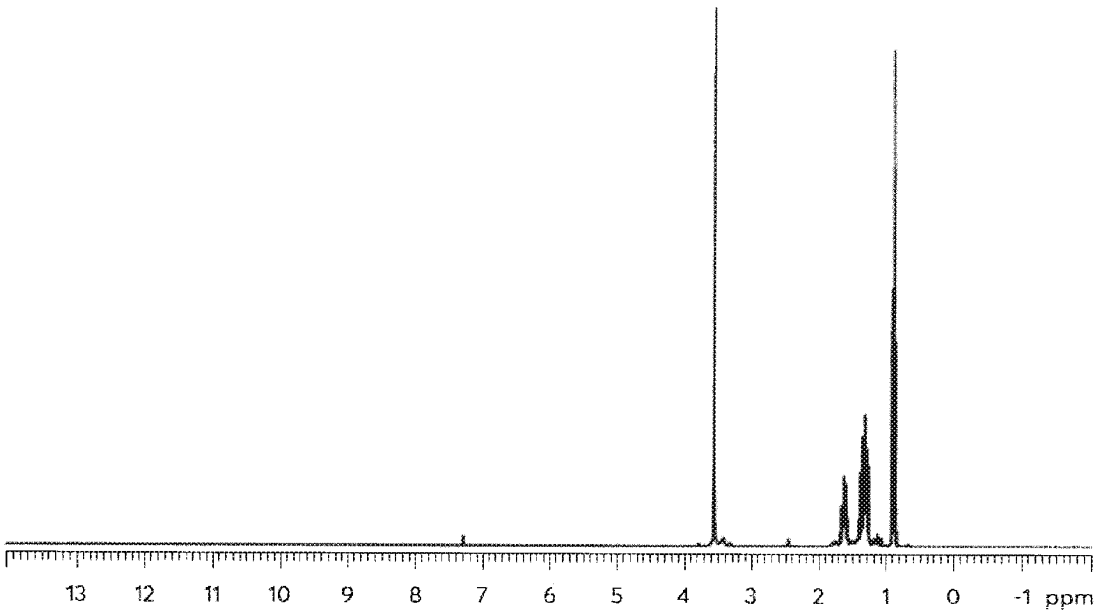


Figure 11: NMR of $Bu_2Sn(OMe)_2$

Entegris, EX1004, p. 1097

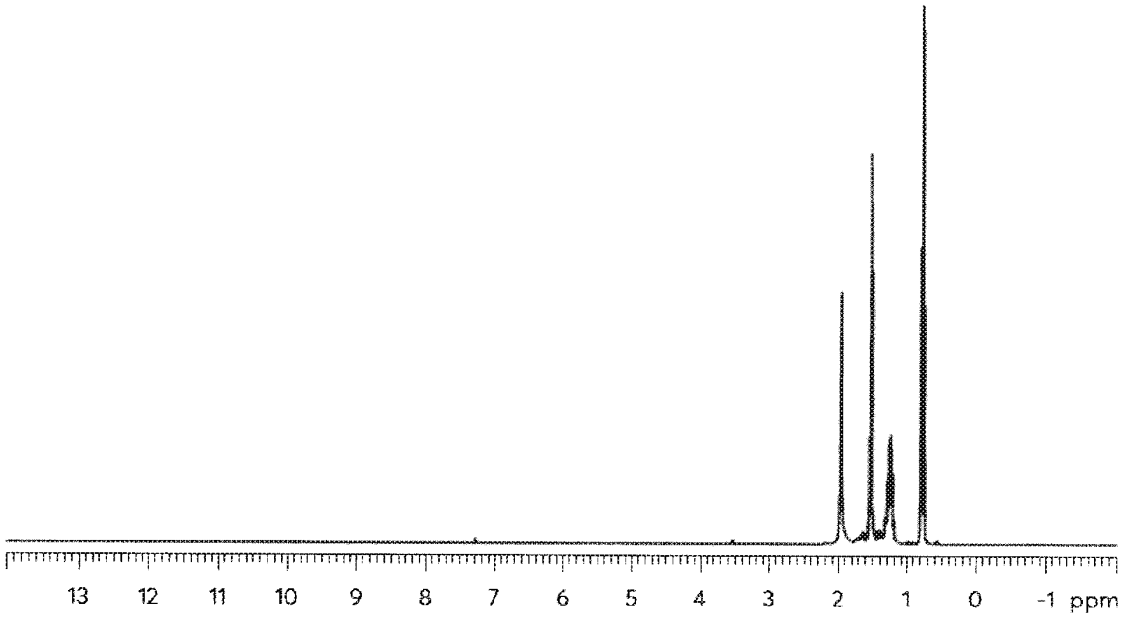


Figure 12: NMR of $Bu_2Sn(OAc)_2$

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

Entegris, EX1004, p. 1098

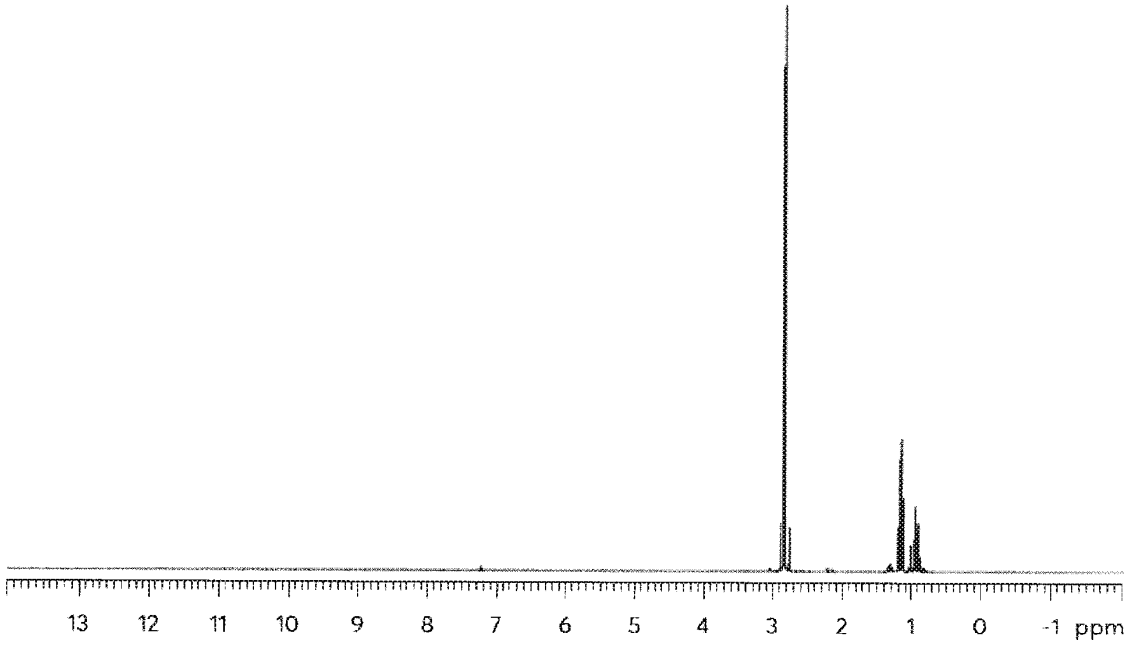


Figure 13: NMR of $Et_2Sn(NMe_2)_2$

Entegris, EX1004, p. 1099

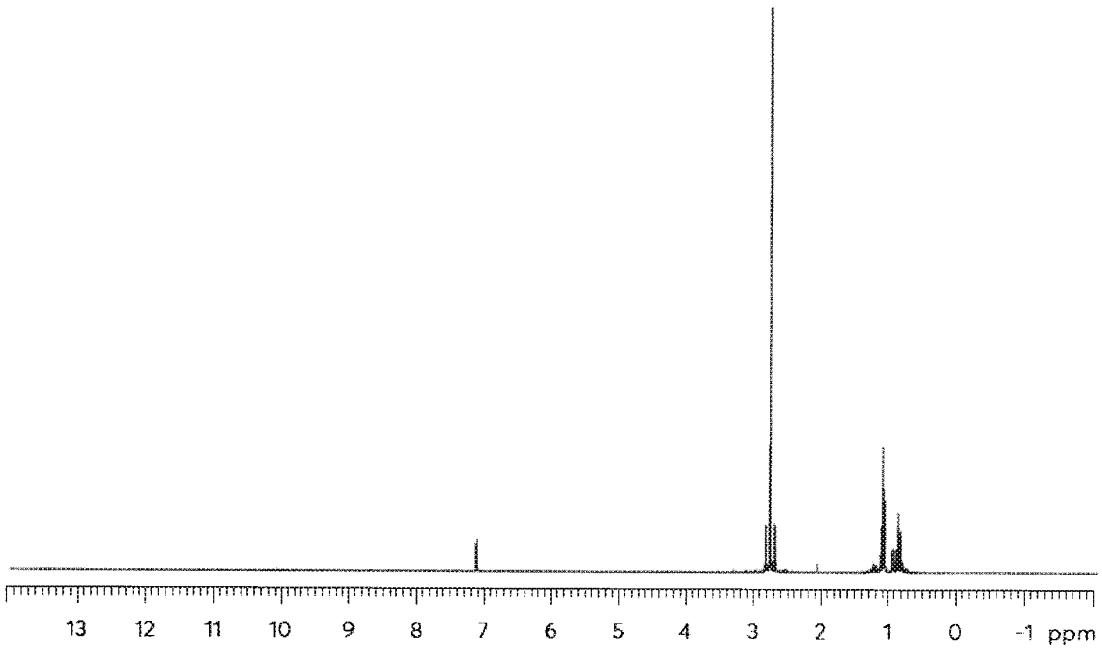


Figure 14: NMR of $Me_2Sn(NEt_2)_2$

Entegris, EX1004, p. 1100

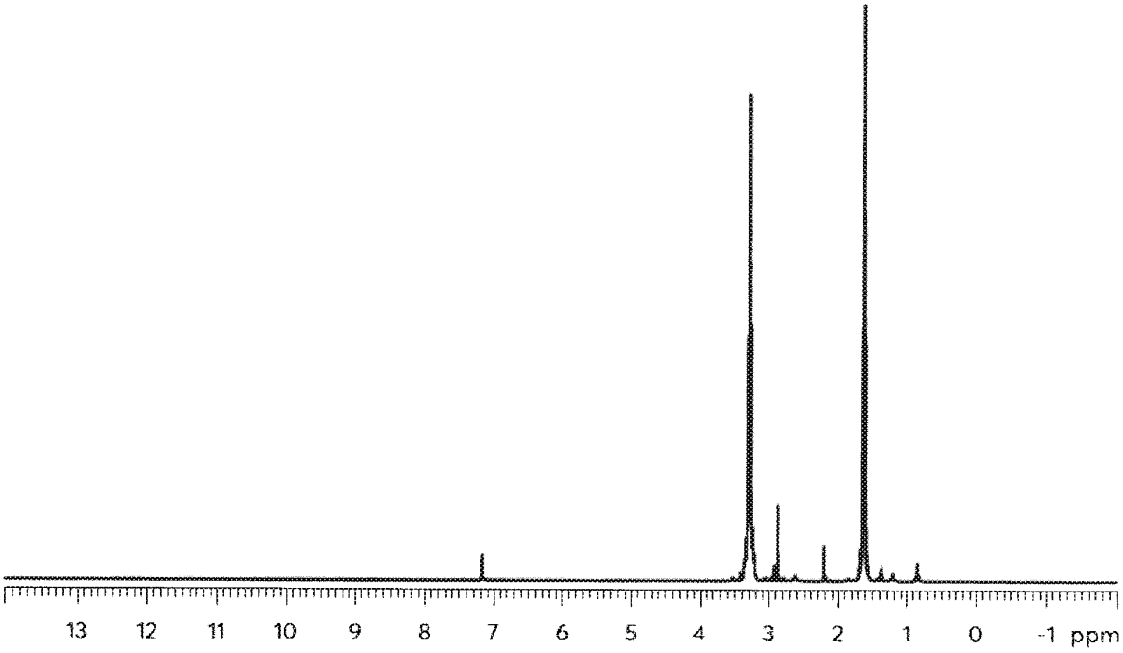


Figure 15: NMR of $Sn(Pyrrolodinyl)_4$

Entegris, EX1004, p. 1101

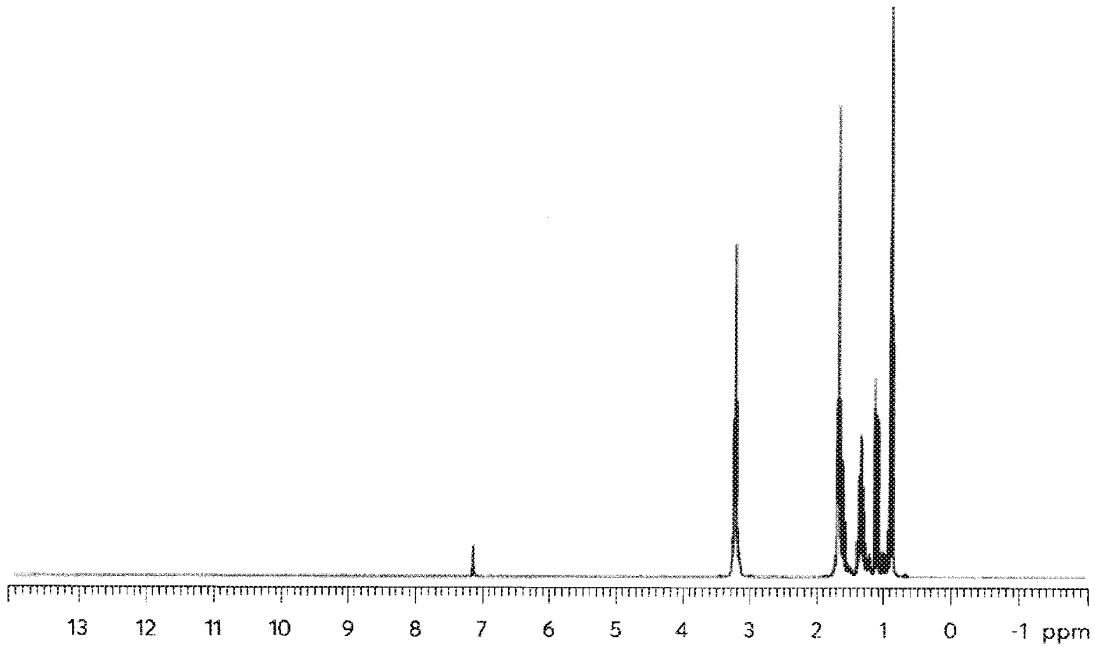


Figure 16: NMR of $Bu_2Sn(Pyrrolodinyl)_2$

Entegris, EX1004, p. 1102

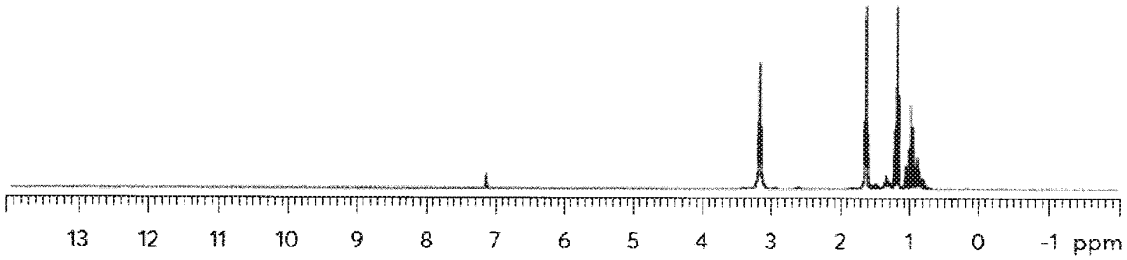


Figure 17: NMR of $Et_2Sn(Pyrrolodinyl)_2$

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

Entegris, EX1004, p. 1103

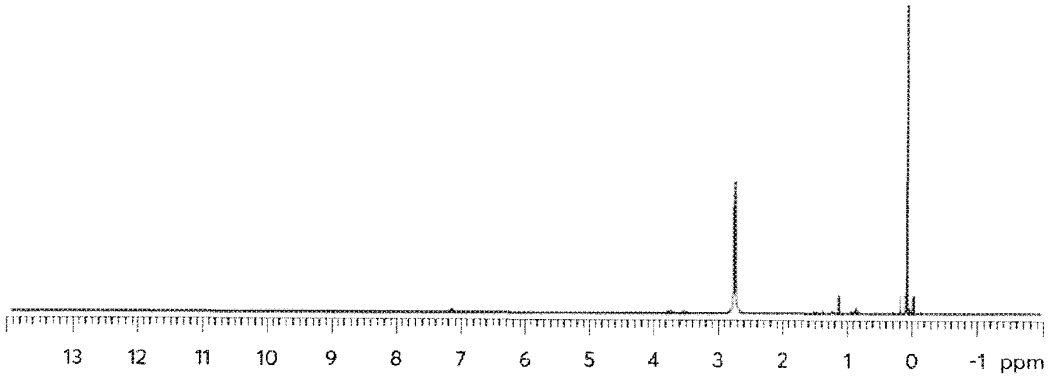


Figure 18: NMR of $Me_2Sn(NMe_2)_2$

Entegris, EX1004, p. 1104

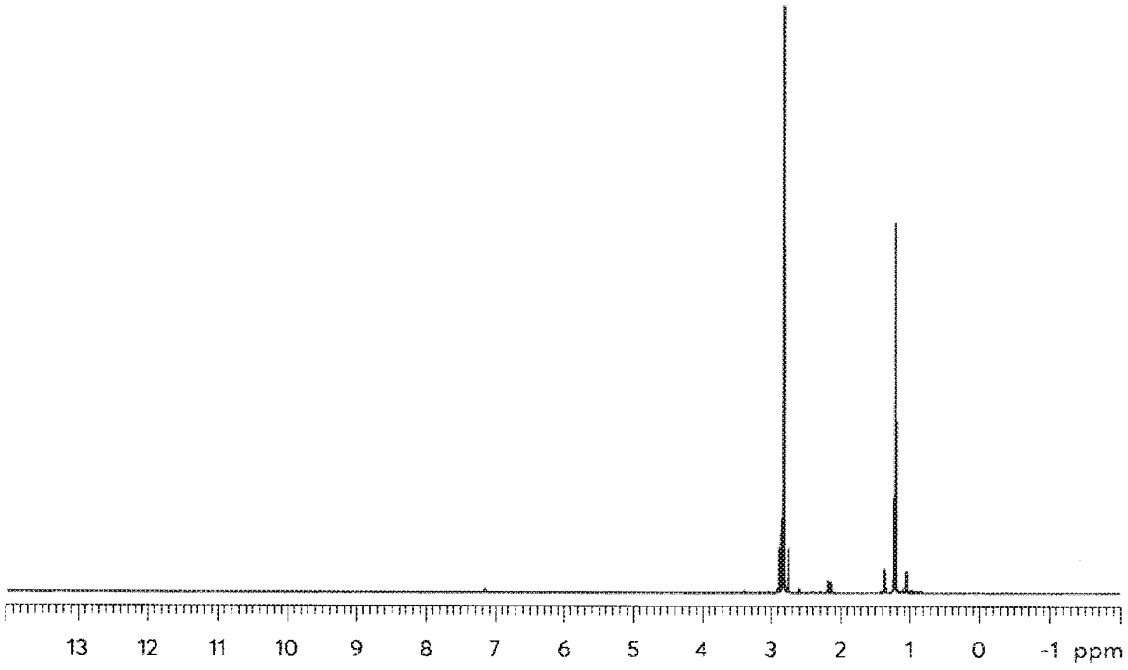


Figure 19: NMR of $tBuSn(NMe_2)_3$

Entegris, EX1004, p. 1105

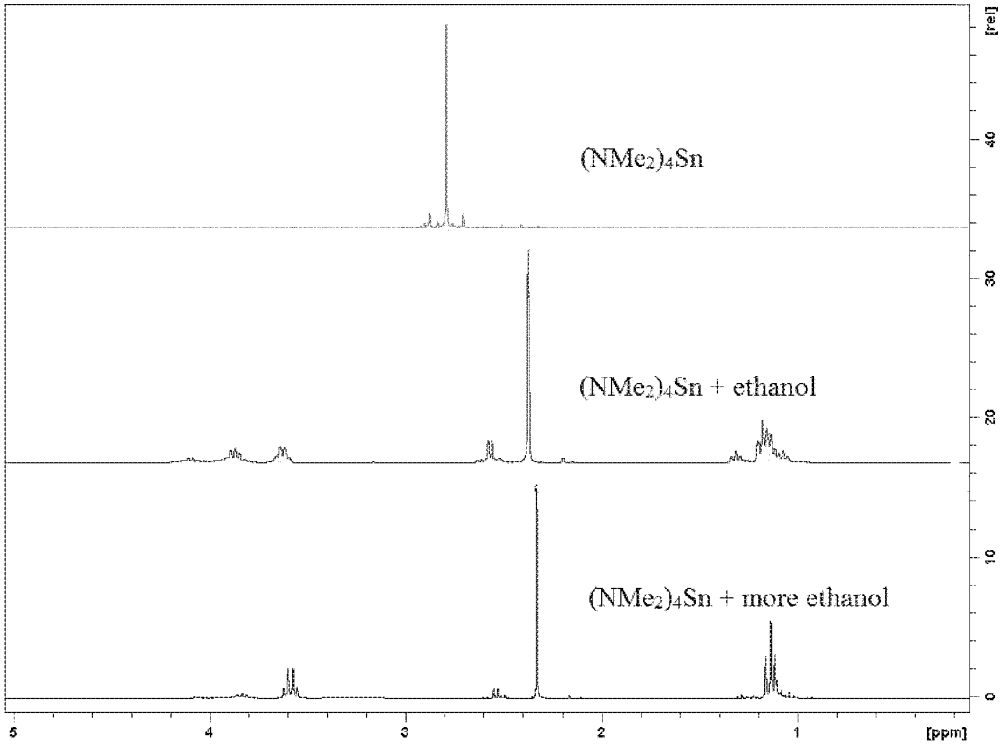


Figure 20. NMR of the reaction of $(NMe2)_4Sn$ with ethanol

Entegris, EX1004, p. 1106

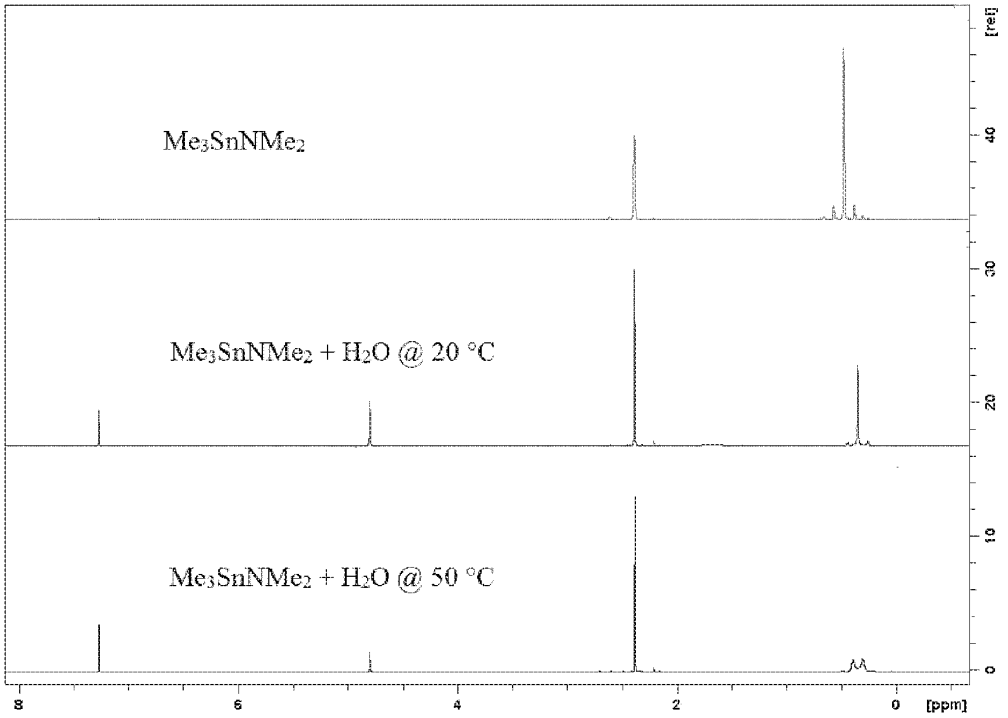


Figure 21. NMR of the reaction of Me_3SnNMe_2 with water.

Entegris, EX1004, p. 1107

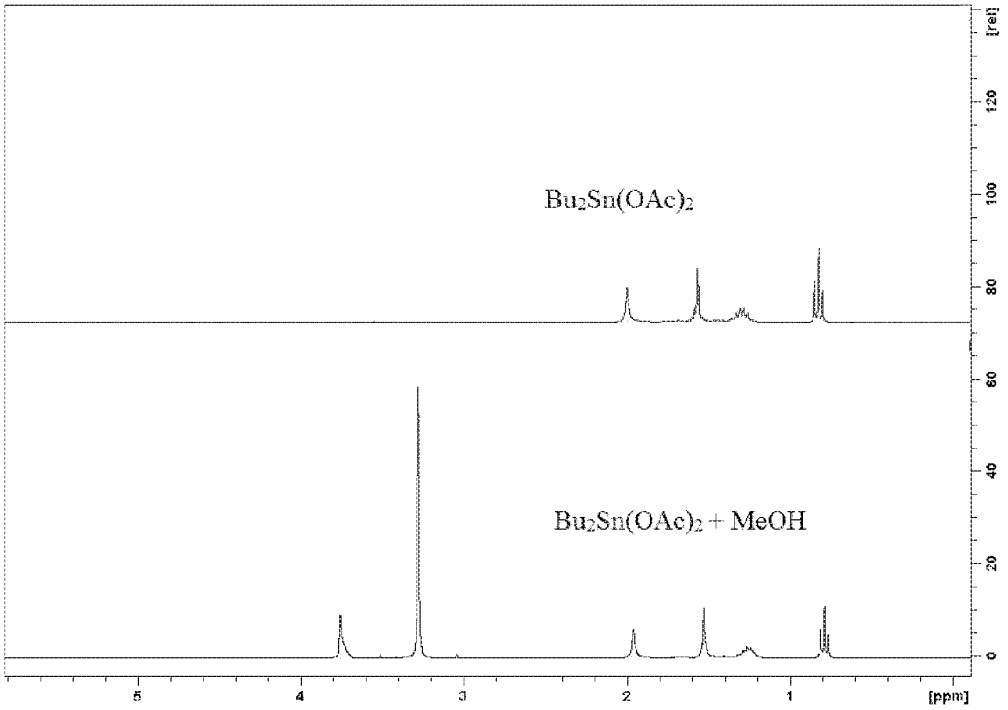


Figure 22. NMR of the reaction of $Bu_2Sn(OAc)_2$ with methanol.

Entegris, EX1004, p. 1108

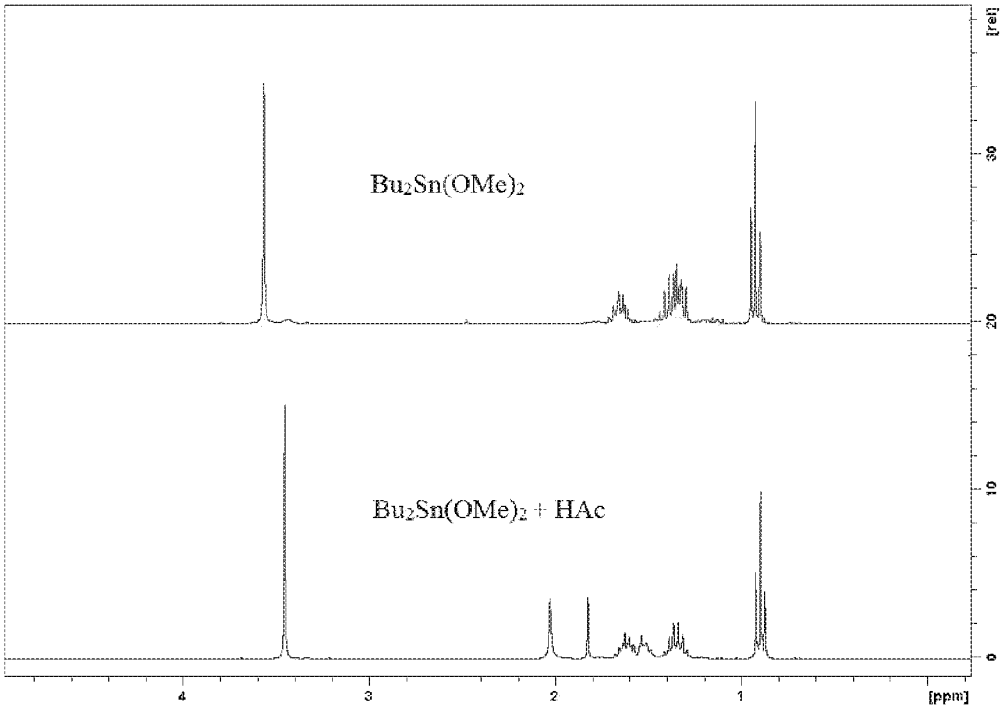


Figure 23. NMR of the reaction of $Bu_2Sn(OMe)_2$ with acetic acid.

Entegris, EX1004, p. 1109

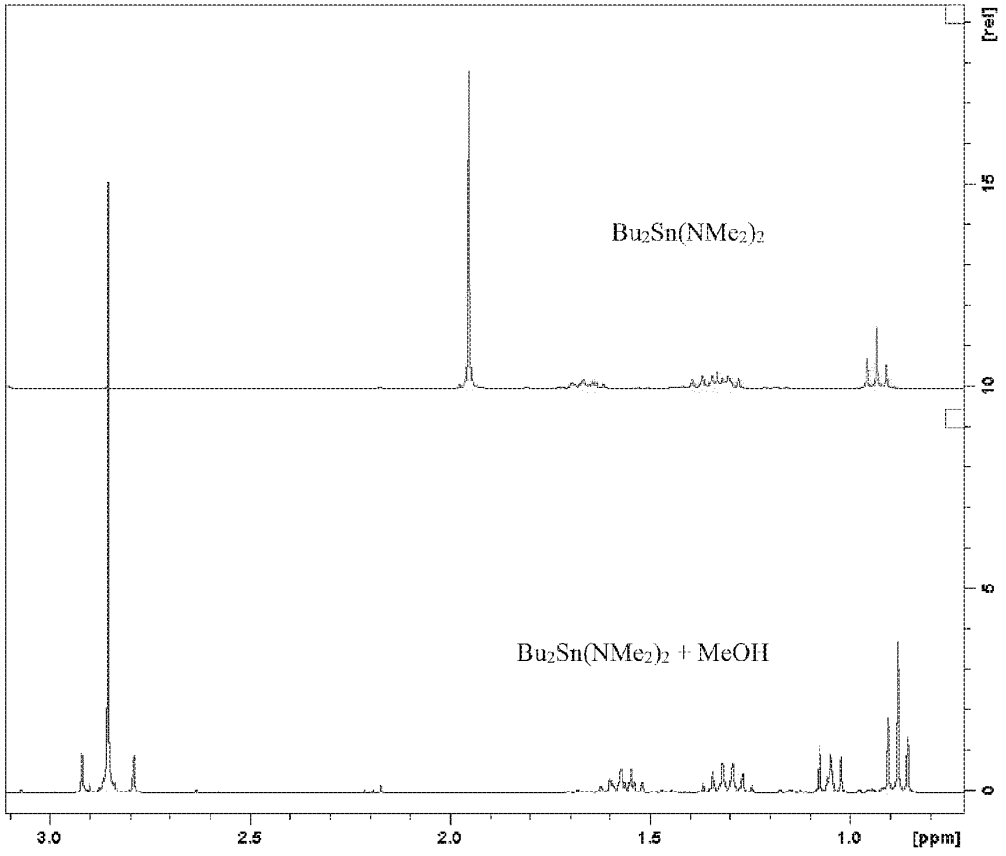


Figure 24. NMR of the reaction of $Bu_2Sn(NMe_2)_2$ with Methanol.

Entegris, EX1004, p. 1110

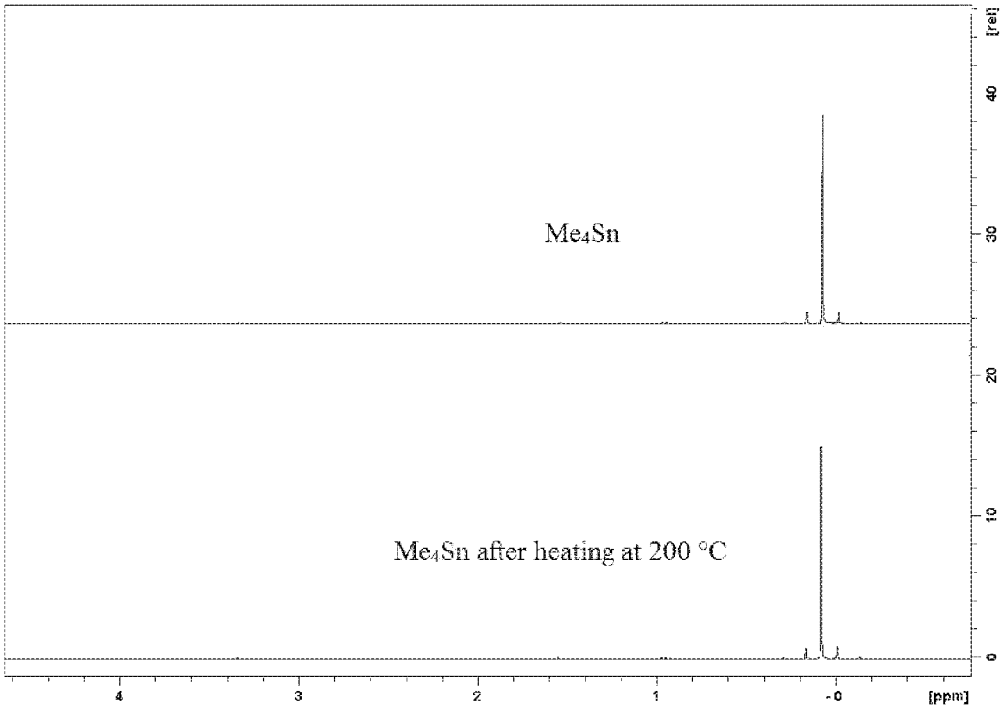


Figure 25. NMR of Me_4Sn before and after heating at 200 °C

Entegris, EX1004, p. 1111

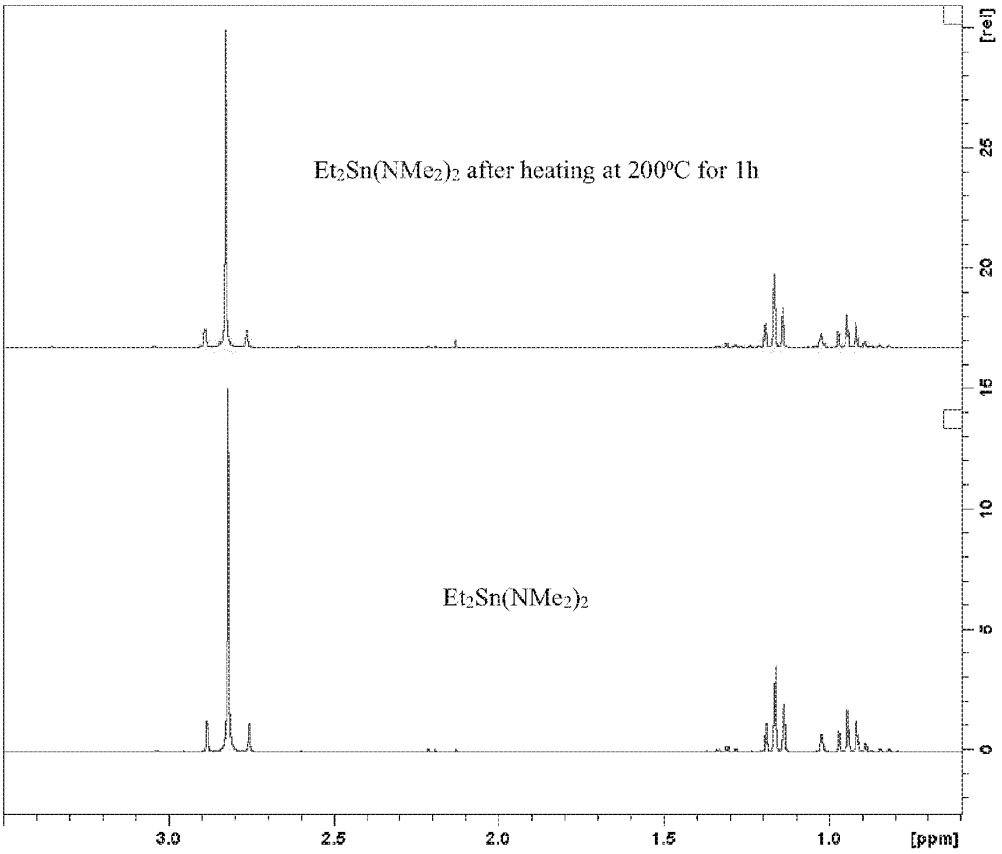


Figure 26. NMR of $Et_2Sn(NMe_2)_2$ before and after heating at 200 °C

Entegris, EX1004, p. 1112

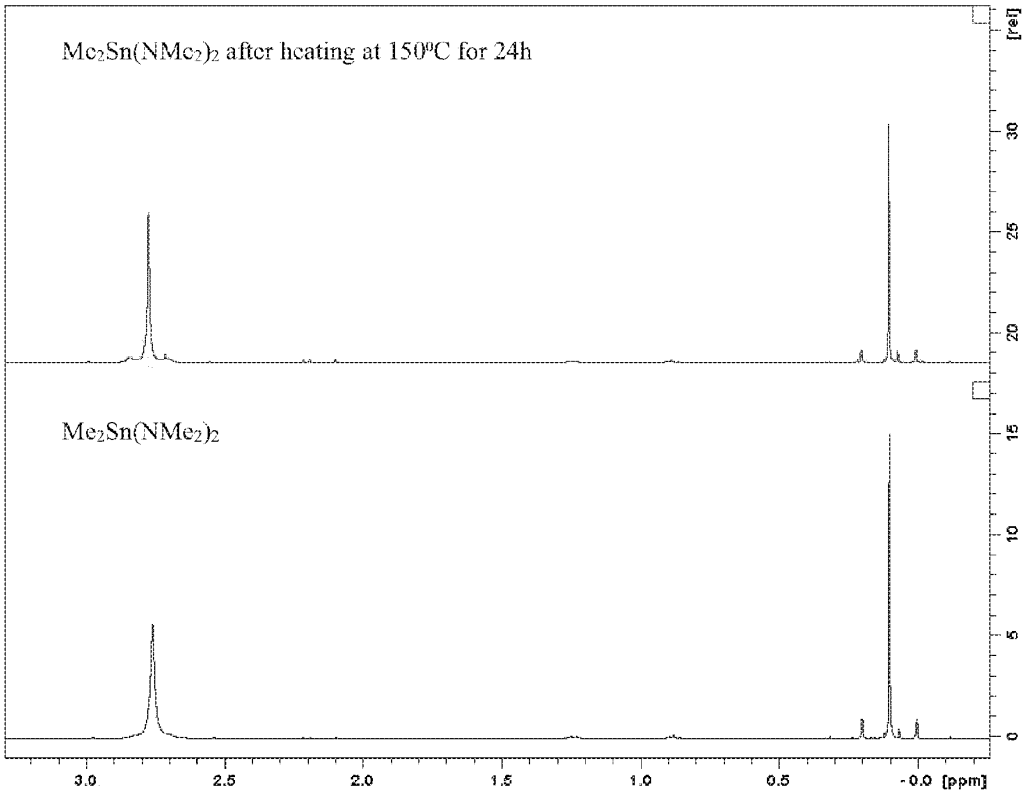


Figure 27. NMR of $Me_2Sn(NMe_2)_2$ before and after heating at 150 °C

Entegris, EX1004, p. 1113

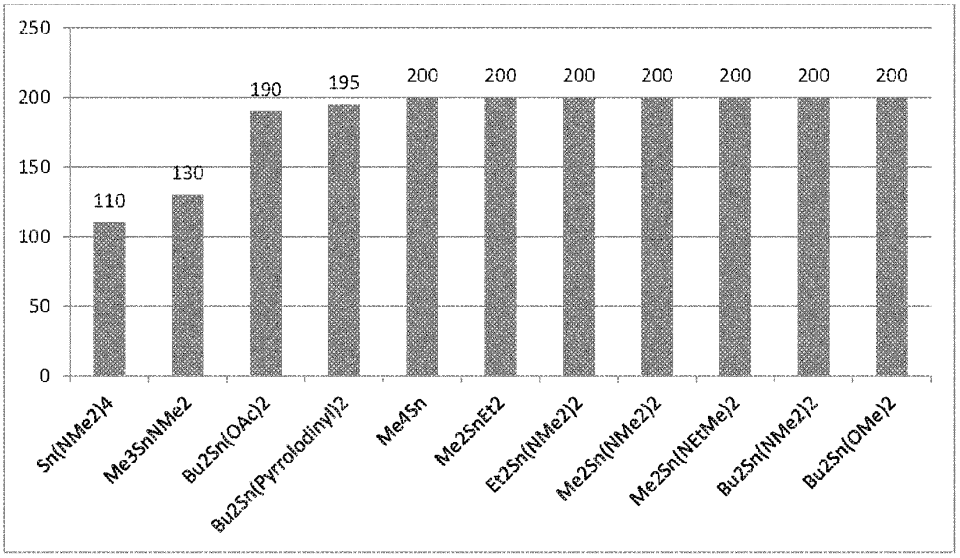
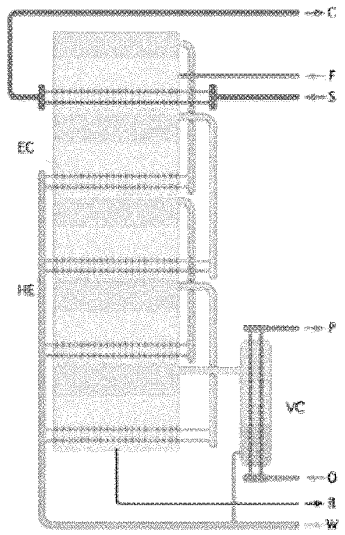


Figure 28. Decomposition temperature of illustrative compounds of Formula I.

Entegris, EX1004, p. 1114



Schematic of a multiple effect desalination plant. The first stage is at the top. Pink areas are vapor, lighter blue areas are liquid feed material. Stronger turquoise is condensate. It is not shown how feed material enters other stages than the first. F - feed in. S - heating steam in. C - heating steam out. W – purified material (condensate) out. R – waste material out. O - coolant in. P - coolant out. VC is the last-stage cooler.

Figure 29. Multistage Distillation Example

Entegris, EX1004, p. 1115

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2018/050933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC: ***C07F 7/22*** (2006.01) , ***C23C 16/40*** (2006.01) , ***C23F 1/02*** (2006.01)

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: ***C07F 7/22*** (2006.01) , ***C23C 16/40*** (2006.01) , ***C23F 1/02*** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used)

STN (CAS Registry, CA Plus)-structure search, Orbit (keywords: Sn, stann+, tin, organometall+, lithography), Canadian Patent Database (keywords: Sn, stannous)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017/0102612 A1 (MEYERS, STEPHEN T., et al.) 13 April 2017 (13-04-2017) Entire application, especially Table 1 and para [0080]-on page 10, Example 1 (para [0110]- CAS RN 103110-65-2), Example 2 (para [0112]- CAS RN 1913978-89-8), Example 4(para [0123]-CAS RN 1066-77-9), para [0138]- CAS RN 59061-49-3	1-3, 6-11, 16, 17, 19-21
X	WO 2016/065120 A1 (MEYERS, STEPHEN, T.; et al.) 28 April 2016 (28-04-2016) See CAS RN 1913978-88-7 (p. 36), 1913978-89-8 (p. 42), 1913978-88-7D (p. 51), 1913978-89-8D (p. 51)	1-3, 6-11, 16, 17, 19-21
X	JONES, K.; et al. "*Amino derivatives of metals and metalloids. Part I. Preparation of aminostannanes, stannylamines, and stannazanes*". Journal of the Chemical Society, 1 March 1965 (01-03-1965),pp. 1944-51 See compounds in Table 1 and Table 2,	1-3, 6-17

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 October 2018 (29-10-2018)	Date of mailing of the international search report 29 October 2018 (29-10-2018)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 819-953-2476	Authorized officer Cristina Belyea (819) 639-6987

Entegris, EX1004, p. 1116

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JONES, K. et al., "*Aminostannanes, Stannylamines, and Stannazanes*". Proceedings of the Chemical Society, London, 1 November 1962 (01-11-1962), pp. 358-9 See compounds in the Table	1-3, 6-17
X	B. JOUSSEAUME, "*Organostannylamines and Related Compounds*". Science of Synthesis, 1 January 2003 (01-01-2003), Vol. 5, pp. 401-408 See scheme 7, heterocyclic derivatives in scheme 9	1-4, 6-17
X	HARRYPERSAD, S.; et al, "*Alternating polystannanes: Syntheses and properties*". Chemical Communications, 1 January 2015 (01-01-2015), Vol. 51(33), pp. 7120-7123 See Scheme 1, on p. 7120	1-3, 6-13, 16-17
X	CA 1312700 C (MOORE, C. P. ; et al.) 12 January 1993 (12-01-1993) See claim 1, compounds 1, 2, 20, 21, 24	1-4, 6-17
X	US 4108990 B (HEESSEN, H. P. ; et al.) 22 August 1978 (22-08-1978) See Examples 4, 5, 15	1, 11, 16 and 17
Y	US 9085594 B2 (MODTLAND et al.) 21 July 2015 (21-07-2015) Entire document	22-26
Y	US 2007/0117994 A1 (SHENAI-KHATKHATE et al.) 24 May 2007 (24-05-2007) Entire document, claim 1, 3, 8	22-26
P, X	CA 2920646 A1 (ODEDRA, RAJESH, et al.) 12 August 2017 (12-08-2017)	1-26

Entegris, EX1004, p. 1117

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US2017102612A1	13 April 2017 (13-04-2017)	US2017102612A1	13 April 2017 (13-04-2017)
		CN108351594A	31 July 2018 (31-07-2018)
		KR20180054917A	24 May 2018 (24-05-2018)
		TW201734025A	01 October 2017 (01-10-2017)
		WO2017066319A2	20 April 2017 (20-04-2017)
		WO2017066319A8	20 July 2017 (20-07-2017)
		WO2017066319A3	24 August 2017 (24-08-2017)
WO2016065120A1	28 April 2016 (28-04-2016)	WO2016065120A1	28 April 2016 (28-04-2016)
		EP3230294A1	18 October 2017 (18-10-2017)
		EP3230294A4	27 June 2018 (27-06-2018)
		JP2018502173A	25 January 2018 (25-01-2018)
		KR20170074953A	30 June 2017 (30-06-2017)
		TW201631377A	01 September 2016 (01-09-2016)
		US2016116839A1	28 April 2016 (28-04-2016)
CA1312700C	12 January 1993 (12-01-1993)	CA1312700C	12 January 1993 (12-01-1993)
		DE3886167D1	20 January 1994 (20-01-1994)
		DE3886167T2	30 June 1994 (30-06-1994)
		EP0312348A2	19 April 1989 (19-04-1989)
		EP0312348A3	10 April 1991 (10-04-1991)
		EP0312348B1	08 December 1993 (08-12-1993)
		GB8724049D0	18 November 1987 (18-11-1987)
		JPH01132592A	25 May 1989 (25-05-1989)
		JPH0637505B2	18 May 1994 (18-05-1994)
		US4966678A	30 October 1990 (30-10-1990)
US4108990A	22 August 1978 (22-08-1978)	US4108990A	22 August 1978 (22-08-1978)
		BE842937A	14 December 1976 (14-12-1976)
		CH620573A5	15 December 1980 (15-12-1980)
		DE2526711A1	16 December 1976 (16-12-1976)
		DE2526711B2	16 June 1977 (16-06-1977)
		DE2610931A1	22 September 1977 (22-09-1977)
		DE2610931B2	20 November 1980 (20-11-1980)
		DE2610931C3	17 September 1981 (17-09-1981)
		DK148376A	15 December 1976 (15-12-1976)
		ES447882A1	16 July 1977 (16-07-1977)
		FR2313943A1	07 January 1977 (07-01-1977)
		FR2313943B1	18 May 1979 (18-05-1979)
		GB1547258A	06 June 1979 (06-06-1979)
		IE43006L	14 December 1976 (14-12-1976)
		IE43006B1	03 December 1980 (03-12-1980)
		IT1060877B	30 September 1982 (30-09-1982)
		JPS527983A	21 January 1977 (21-01-1977)
		LU75144A1	25 January 1977 (25-01-1977)
		NL7606385A	16 December 1976 (16-12-1976)
		NO762030A	15 December 1976 (15-12-1976)
		NO145595B	18 January 1982 (18-01-1982)
		NO145595C	28 April 1982 (28-04-1982)
		SE7602501L	15 December 1976 (15-12-1976)
		SU719478A3	29 February 1980 (29-02-1980)

Entegris, EX1004, p. 1118

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US9085594B2	21 July 2015 (21-07-2015)	US2013184481A1	18 July 2013 (18-07-2013)
		US9085594B2	21 July 2015 (21-07-2015)
		CN102872610A	16 January 2013 (16-01-2013)
		CN102872610B	31 December 2014 (31-12-2014)
		EP2545972A1	16 January 2013 (16-01-2013)
		JP2013018773A	31 January 2013 (31-01-2013)
		JP6108704B2	05 April 2017 (05-04-2017)
		KR20130009701A	23 January 2013 (23-01-2013)
		KR101767127B1	10 August 2017 (10-08-2017)
		TW201319264A	16 May 2013 (16-05-2013)
		TWI477612B	21 March 2015 (21-03-2015)
US2007117994A1	24 May 2007 (24-05-2007)	US2007117994A1	24 May 2007 (24-05-2007)
		US7321048B2	22 January 2008 (22-01-2008)
		GB0622601D0	20 December 2006 (20-12-2006)
		GB2432364A	23 May 2007 (23-05-2007)
		GB2432364B	11 November 2009 (11-11-2009)
		JP2007137883A	07 June 2007 (07-06-2007)
		KR20070053138A	23 May 2007 (23-05-2007)
CA2920646A1	12 August 2017 (12-08-2017)	CA2920646A1	12 August 2017 (12-08-2017)
		SG11201806724YA	27 September 2018 (27-09-2018)
		TW201802101A	16 January 2018 (16-01-2018)
		WO2017136945A1	17 August 2017 (17-08-2017)

Entegris, EX1004, p. 1119

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($)
Miscellaneous:				
SUBMISSION- INFORMATION DISCLOSURE STMT	1806	1	240	240
		Total in USD ($)		**240**

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	39574583
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:	29-MAY-2020
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	13:30:42
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$240
RAM confirmation Number	E20205SD31089214
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	56983 673d73056d79f645fdd5e20e0543c4d84b489fc1	yes	9
	Multipart Description/PDF files in .zip description				
	Document Description		**Start**	**End**	
	Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment		5	9	
	Claims		2	4	
	Amendment/Req. Reconsideration-After Non-Final Reject		1	1	
Warnings:					
Information:					
2	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	IDS_Form_SB_08a-signed.pdf	1035778 0f5d43112ea4f55328a804123cdedf00aaa3674e	no	5
Warnings:					
Information:					
3	Foreign Reference	WO2012-099253A1_EAO.pdf	7646079 0162ebe58deebd2e765f957abeb1418903691de4	no	64
Warnings:					
Information:					
4	Foreign Reference	WO2017-163922A1_EAO.pdf	7644562 c2ea11c5c54d8f1d1fd6bd1b31118cd972b74809	no	62
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	WO2019-023797A1.pdf	5746779 41c0ad07cc6360f57165c0739340631e722852ce	no	65

Warnings:					
Information:					
6	Non Patent Literature	Williams_et_al_2010.pdf	8745062 31d7b837f85df2743b9928b67ab524114746c39f	no	37
Warnings:					
Information:					
7	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	30841 f56d4400640fc1a3fdfb26ec51f6fbe5a18ebd6f	no	2
Warnings:					
Information:					
			Total Files Size (in bytes):	30906084	

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.

REMARKS

Claims 1-16 are pending. No new matter is introduced.

Provisional Rejection for Obviousness-Type Double Patenting Over U.S. Patent Application 16/446,732

The Examiner provisionally rejected claims 1-9 under nonstatutory obviousness-type double patenting as being unpatentable over claims 14-21 of co-pending U.S. patent application number 16/446,732 (hereinafter "the '732 application"). Claims 2-8 depend from claim 1.

The provisional rejection states that although the claims at issue are not identical, they are not patentably distinct from each other because the '732 application "claims a solution comprising 0.004-1M a [sic] monoalkyl tin trialkoxide and alcohol". Respectfully, it appears that the scope of the '732 claims are not accurately stated in the Office Action. Claims 14-21 of the '732 application are directed to a solution with a **tin concentration** from about 0.004 to about 1.0 M. In contrast, instant claims 1-9 recite a composition in which the amount of **dialkytin compounds** is no more than 4 mole% of the total tin amount. Claims 14-21 of the '732 application do not recite a percent range of dialkytin compounds as presently claimed. Respectfully, there would seem to be no basis for this provisional rejection. Applicant respectfully requests withdrawal of the provisional rejection of claims 1-9 under nonstatutory obviousness-type double patenting as being unpatentable over the '732 application.

Rejection under 35 U.S.C. § 102(a)(1) Over Bernhardt

The Examiner rejected claims 1, 3, 6-7, and 9-10 under 35 U.S.C. 102(a)(1) as being anticipated by Bernhardt (DE 3109309, hereinafter "Bernhardt"). Claims 3, 6-7, and 9-10 depend from claim 1. A *prima facie* case of anticipation has not been established. Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection. In the following discussion, Applicant makes reference to an Espacenet translation of Bernhardt.

Instant claim 1 is directed to a composition comprising a monoaklyltin trialkoxide compound, $RSn(OR')_3$, or a monoalkyl tin triamide compound, $RSn(NR'_2)_3$, in which no more than 4 mole % of the total tin in the composition is from dialkyltin compounds. As discussed below,

Entegris, EX1004, p. 1125

Bernhardt does not teach or suggest these highly pure monoalkyltin compounds as instantly claimed.

Regarding a Composition Comprising a Monoalkyltin Trialkoxide

The Examiner states that Bernhardt teaches a composition comprising monoalkyl tin triethoxide in an organic solvent. The Examiner then asserts that Bernhardt teaches "a composition comprising **no** dialkyltin compounds" (emphasis added). Applicant asserts that there is no basis for this assertion within Bernhardt.

On page 5, Bernhardt discloses a reaction in which tetraalkyl-tin compounds are reacted with Grignard reagents. Bernhardt explicitly discloses that the reaction results in "alkyl-tin-chlorine compounds with **various degrees of substitution**" (emphasis added). Bernhardt discloses that "the reaction can be controlled [ ] so that desired products **R_2SnCl_2 and $RSnCl_3$ are formed in appropriately equal proportions as main products** in addition to very little R_3SnCl." Thus, Bernhardt teaches a reaction which forms a **mixture** of mono-, di-, and tri-alkyltin chloride compounds. Moreover, Bernhardt teaches a reaction in which equal amounts of the mono-alkyl and the di-alkyl products are formed. The reaction of Bernhardt does not selectively produce a mono-alkyl product nor does Bernhardt teach that such a reaction is desired. Bernhardt teaches separating the mono-, di-, and tri- alkyltin chloride products by distillation. Significantly, Applicant notes that the teaching of the separation is a single sentence: "The differently substituted products can be separated by distillation." Bernhardt does not provide any teaching or suggestion as to the desired and/or achieved purity of the variously substituted alkytin chloride products after distillation. Rather, Bernhardt provides explicit teaching that **both** the mono-alkyltin chloride and the di-alkytin chloride are desired products. One of ordinary skill in the art would not look to the teaching of Bernhardt as disclosing a synthetic and/or purification route that yields a high purity monoalkyltin product.

Bernhardt discloses using these variously substituted alkyl tin chloride compounds as reagents for the synthesis of alkytin alkoxides. See Bernhardt at the second to last paragraph on page 5 to the top of page 6. Regarding mono-alkyl-tin triethoxides, Bernhardt teaches reacting the previously prepared monoalkyl-tin trichlorides with sodium ethylate. Bernhardt does not make any mention of the purity of the resulting monoalkyl-tin triethoxide product. Given the absence

Entegris, EX1004, p. 1126

of teaching of purity, one of ordinary skill in the art would not assume that the reaction of Bernhardt achieves a high purity of the monoalkyl-tin-triethoxide product.

There is no teaching in Bernhardt related to a level of purity of the mono-alkyltin **chloride** reagent used in the synthesis of the alkyltin triethoxide compounds. There is also no teaching in Bernhardt related to a level of purity of the mono-alkyltin **triethoxide** products. Nor is there any teaching of purification of the mono-alkytin triethoxide product to achieve a composition with a dialkyltin amount below a certain level.

Moreover, Bernhardt does not provide any teaching, suggestion, or motivation for the instantly claimed composition comprising "**no more than** 4 mole% dialkytin." In contrast, Applicant discloses a motivation for the low dialkytin composition at page 5, lines 10-19 of the instant application:

> Reported methods to prepare monoalkyl tin triamides containing a secondary alkyl group produce mixtures rich in mono-, di-, and triakyl tin products. As explained below, it can be desirable to reduce any polyalkyl byproducts, e.g., dialkyl tin contaminants. While the monoalkyl and dialkyl species can be separated from each other for some compounds, the separation or purification process generally raises the cost of manufacturing, and entrained dialkyl impurities may compromise the performance of downstream photoresist products. Thus, it can be desirable to synthesize the monoalkyl tin compounds with higher purity such that any subsequent purification, such as with fractional distillation, if desired, results in even lower dialkyl or polyalkyl contamination. If the as-synthesized compositions are sufficiently pure, a further purification by fractional distillation can be avoided.

Applicant asserts that the reactions disclosed by Bernhardt are not conducive to the synthesis of highly monoalkyltin trialkoxide products. Additionally, the limited teaching of purification provided by Bernhardt is not sufficient to teach or suggest the claimed low dialkyltin containing monoalkyltin trialkoxide compounds. Furthermore, Bernhardt does not seem to recognize the need for monoalkytin trialkoxide compounds with the level of purity achieved by the claimed invention.

Entegris, EX1004, p. 1127

Regarding a Compound Comprising Monoalkyltin Triamide

The Examiner further asserts that Bernhardt teaches monoalkyl tin triamide compounds (at page 11 and claims 1 and 4). With all due respect, there appears to be a misunderstanding of the teaching of Bernhardt. Claim 1 of Bernhardt teaches R_nSnX_4, with R being an organic residue and X being a reactive leaving group. (Applicant believes that the claim should recite R_nSnX_{4-n} and the following arguments use this interpretation.) Claim 4 teaches various organic radicals (R). If one also considers claim 5, Bernhardt teaches chlorine, bromine, or iodine as reactive leaving groups (X). These claims do not disclose a monoaklytin triamide. Applicant asserts that neither in the full claim set nor in the specification does Bernhardt teach a monoalkyltin triamide. It follows that Bernhardt also does not teach a monoalkyltin triamide with the instantly claimed purity. Based on the above arguments, Applicant asserts that Bernhardt does not teach or suggest a composition with monoalkyltin triamide having no more than 4 mole% dialkytin compounds.

Summary

The reactions disclosed by Bernhardt are not conducive to high monoalkyl products, and the purification described in one line is not sufficient to teach adequate purification. Bernhardt does not teach monoalkytin triamide compounds. Thus, Bernhardt fails to teach or suggest the claimed feature of no more than 4 mole% dialkyltin compounds for a composition with either a monoalkytin trialkoxide compound or a monoalkyl tin triamide compound. As Bernhardt does not teach all of the features of claim 1, a *prima facie* case of anticipation has not been established. Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection of claims 1, 3, 6-7, and 9-10 under 35 U.S.C. § 102 as anticipated by Bernhardt. While Applicant does not acquiesce in the assertions regarding the dependent claims, these issues are not discussed further in view of the discussion of claim 1 that makes the issue of dependent claims presently moot.

Rejection under 35 U.S.C. § 103 Over Bernhardt

The Examiner rejected claims 2, 4-5, and 8 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt as applied to claims 1, 3, 6-7, and 9-10 above. Claims 2, 4-5, and 8 depend from claim 1. A *prima facie* case of obviousness has not been established and, as such, Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection.

Entegris, EX1004, p. 1128

Based on the arguments directed to claim 1 above, Applicant asserts that Bernhardt does not render the claimed invention *prima facie* obvious.

Applicant respectfully requests withdrawal of the rejection of claims 2, 4-5, and 8 under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt as applied to claims 1, 3, 6-7, and 9-10 above.

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
33 South Sixth Street
Suite 4540
Minneapolis, Minnesota 55402
Telephone: (612) 351-4322

Entegris, EX1004, p. 1129

LIST 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. (Original) 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,

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. (Original) The composition of claim 1 comprising no more than about 1 mole% dialkyltin compounds.

Entegris, EX1004, p. 1130

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. (Original) The composition of claim 1 wherein the composition comprises a monoalkyl tin triamide.

11. (Withdrawn) A method to selectively form a monoalkyltin trialkoxide compound with low dialkyl tin contamination, the method comprising,

reacting the composition of claim 10 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 4 mole% dialkyltin compounds relative to the total amount of tin.

12. (Withdrawn) A composition comprising:

a monoalkyl triamido tin compound represented by the chemical formula $RSn(NR'COR")_3$, wherein R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and

wherein R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

13. (Withdrawn) The composition of claim 12 wherein R' is a methyl group.

14. (Withdrawn) The composition of claim 12 wherein R" is a methyl group.

Entegris, EX1004, p. 1131

15. (Withdrawn) The composition of claim 12 wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl (($CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_3(CH_3CH_2)C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)HC$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl.

16. (Withdrawn) The composition of claim 12 wherein the composition is crystalline and comprises no more than about 1 mole percent dialkyl tin contaminants.

Entegris, EX1004, p. 1132

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 of March 04, 2020, a response to the above-identified patent application is requested.

A. List 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.

May 29, 2020 /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	05/29/2020	CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	* 16	Minus	** 20	= 0		x $100 =	0
	Independent (37 CFR 1.16(h))	* 3	Minus	*** 3	= 0		x $460 =	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".	/BRENDA MURPHY/
*** 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 03/04/2020

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
33 South Sixth Street
Suite 4540
Minneapolis, MN 55402

EXAMINER	
DIGGS, TANISHA	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1761	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
03/04/2020	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 11/20/19.

☐ 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) 1-16 is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) 11-16 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 4/11/18 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 11/20/19.

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.

Election/Restrictions

2. Applicant's election without traverse of Group I in the reply filed on 11/20/19 is acknowledged.

3. Claims 1-16 are pending. Claims 11-16 are withdrawn.

Double Patenting

4. 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 §§ 706.02(l)(1) - 706.02(l)(3) 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.

5. Claims 1-9 are provisionally rejected on the ground of nonstatutory double patenting as being unpatentable over claims 14-21 of copending Application No. 16/446,732 (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. 16/446,732 claims a solution comprising 0.004-1M a monoalkyl tin trialkoxide and alcohol.

This is a provisional nonstatutory double patenting rejection because the patentably indistinct claims have not in fact been patented.

Claim Rejections - 35 USC § 102

6. In the event the determination of the status of the application as subject to AIA 35 U.S.C. 102 and 103 (or as subject to pre-AIA 35 U.S.C. 102 and 103) is incorrect, any correction of the statutory basis for the rejection will not be considered a new ground of rejection if the prior art relied upon, and the rationale supporting the rejection, would be the same under either status.

7. The following is a quotation of the appropriate paragraphs of 35 U.S.C. 102 that form the basis for the rejections under this section made in this Office action:

> A person shall be entitled to a patent unless –
>
> (a)(1) the claimed invention was patented, described in a printed publication, or in public use, on sale or otherwise available to the public before the effective filing date of the claimed invention.
>
> (a)(2) the claimed invention was described in a patent issued under section 151, or in an application for patent published or deemed published under section 122(b), in which the patent or application, as the case may be, names another inventor and was effectively filed before the effective filing date of the claimed invention.

8. Claims 1, 3, 6-7, 9-10 are rejected under 35 U.S.C. 102(a)(1) as being anticipated by Bernhardt (DE 3109309).

9. Regarding claims 1, 3, 6-7, 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 (which satisfies a composition comprising no dialkyltin compounds) (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 (which satisfies a composition comprising no dialkyltin compounds) (Pg. 11, Claims 1 & 4). Bernhardt further teaches $C_4H_9Sn(OEt)_3$ (Pg. 13).

10. Bernhardt teaches the limitations of the instant claims. Hence, Bernhardt anticipates the claims.

Claim Rejections - 35 USC § 103

11. In the event the determination of the status of the application as subject to AIA 35 U.S.C. 102 and 103 (or as subject to pre-AIA 35 U.S.C. 102 and 103) is incorrect, any correction of the statutory basis for the rejection will not be considered a new ground of rejection if the prior art relied upon, and the rationale supporting the rejection, would be the same under either status.

12. The following is a quotation of 35 U.S.C. 103 which forms the basis for all obviousness rejections set forth in this Office action:

> A patent for a claimed invention may not be obtained, notwithstanding that the claimed invention is not identically disclosed as set forth in section 102, if the differences between the claimed invention and the prior art are such that the claimed invention as a whole would have been obvious before the effective filing date of the claimed invention to a person having ordinary skill in the art to which the claimed invention pertains. Patentability shall not be negated by the manner in which the invention was made.

13. The factual inquiries set forth in *Graham v. John Deere Co.*, 383 U.S. 1, 148 USPQ 459 (1966), that are applied for establishing a background for determining obviousness under 35 U.S.C. 103 are summarized as follows:

1. Determining the scope and contents of the prior art.

2. Ascertaining the differences between the prior art and the claims at issue.

3. Resolving the level of ordinary skill in the pertinent art.

4. Considering objective evidence present in the application indicating obviousness or nonobviousness.

14. This application currently names joint inventors. In considering patentability of the claims the examiner presumes that the subject matter of the various claims was commonly owned as of the effective filing date of the claimed invention(s) absent any evide nce to the contrary. Applicant is advised of the obligation under 37 CFR 1.56 to point out the inventor and effective filing dates of each claim that was not commonly owned as of the effective filing date of the later invention in order for the examiner to consider the applicability of 35 U.S.C. 102(b)(2)(C) for any potential 35 U.S.C. 102(a)(2) prior art against the later invention.

15. Claims 2, 4-5, 8 are rejected under 35 U.S.C. 103 as being unpatentable over Bernhardt (DE 3109309) as applied to claims 1, 3, 6-7, 9-10 above.

16. Regarding claims 2, 4-5, 8, Bernhardt teaches the features above. However, Bernhardt fails to specifically disclose a branched alkyl group and the amount of the compound in the solvent.

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).

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).

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-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, Harold Pyon can be reached on (571) 272-1498. 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
February 28, 2020

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					
	B					
	C					
	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	DE-3109309-A1	09-1982	DE	BERNHARDT JOERG DIPL CHEM	G02F1/133719
	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

Interference Search			
US Class/CPC Symbol	US Subclass/CPC Group	Date	Examiner

Entegris, EX1004, p. 1145

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							
	1	÷	✓							
	2	÷	✓							
	3	÷	✓							
	4	÷	✓							
	5	÷	✓							
	6	÷	✓							
	7	÷	✓							
	8	÷	✓							
	9	÷	✓							
	10	÷	✓							
	11	÷	N							
	12	÷	N							
	13	÷	N							
	14	÷	N							
	15	÷	N							
	16	÷	N							

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	2822409	A	1958-02-04	Gwynn et al.	
	2	8198352		2012-06-12	Deelman et al.	
	3	8633330		2014-01-21	Merz et al.	
	4	9310684		2016-04-12	Meyers et al.	
	5	9745450		2017-08-29	Frenkel et al.	
	6	2675399	A	1954-04-13	Ramsden et al.	
	7	3398169	A	1968-08-20	Neumann 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

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

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	20110166268	A1	2011-07-07	Deelman et al.	
	2	20160116839	A1	2016-04-28	Meyers et al.	
	3	20170102612	A1	2017-04-13	Meyers et al.	
	4	20190315782	A1	2019-10-17	Edson 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							

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	HÄNSSGEN ET AL., "Synthesis Of The First Mono -t- butyltin Element Connections", Organometallic Chemistry, 293:191-195 (1985). (English Abstract)	

EFS Web 2.1.17

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

	2	JAUMIER ET AL., "Transmetalation Of Tetraalkynyltin Compounds With Grignard Reagents: Access to Mono-and Dialkyltin Products", Angewandte Chemie International Edition, 38(3):402-404 (February 1, 1999).	
	3	JAUMIER ET AL., "New Route To Monoorganotin Oxides And Alkoxides From Trialkynylorganotins", Chemical Communications, (3):369-370 (1998).	
	4	JONES ET AL., "Amino-Derivatives Of Metals And Metalloids. Part I. Preparation Of Aminostannenes, Stannylamines And Stannazanes", Journal of the Chemical Society, 1944-1951 (1965).	
	5	PAULI et al., "Importance of Purity Evaluation and the Potential of Quantitative 1H NMR as a Purity Assay" Journal of Medicinal Chemistry (2014) Vol 57, pp: 9220-9231.	
	6	PUFF ET AL., "Zur Hydrolyse von Monoorganylzinn-trihalogeniden", Journal of Organometallic Chemistry, 368:173-183 (1989).	
	7	WEBER et al., "Method development in quantitative NMR towards metrologically traceable organic certified reference materials used as 31P qNMR standards", Anal Bioanal Chem (2015), 407:3115-3126.	
	8	International Search Report And Written Opinion For International Application No. PCT/US2019/0244708 dated July 17, 2019 (14 pages).	

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	02/28/2020

*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	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
L2	2	"20190315781".pn.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	2020/02/28 22:23
L3	4	1 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
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

EAST Search History (Interference)

<This search history is empty>

2/28/2020 10:36:58 PM
C:\Users\tdiggs1\Documents\EAST\Workspaces\15950286.wsp

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(11) **DE 31 09 309 A1**

(51) Int. Cl. 3:
G 02 F 1/133
G 09 F 9/35
C 09 K 3/34

(21) Aktenzeichen: P 31 09 309.4
(22) Anmeldetag: 11. 3. 81
(43) Offenlegungstag: 30. 9. 82

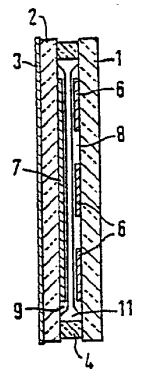
DE 31 09 309 A1

(71) Anmelder:
Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

(72) Erfinder:
Bernhardt, Jörg, Dipl.-Chem., 8000 München, DE

(54) **»Verfahren zur Herstellung einer Flüssigkristallanzeige«**

Es wird vorgeschlagen, die Orientierungsschicht einer Flüssigkristallanzeige aus einer zinnorganischen Verbindung des Typs R_nSnX_{4-n} (R = organischer Rest, X = reaktive Abgangsgruppen, n = 1, 2 oder 3) zu erzeugen. Vorzugsweise ist der organische Rest ein Alkyl und besteht die reaktive Abgangsgruppe aus Chlor. Zweckmäßigerweise wird die Schicht in einem Tauchverfahren aufgebracht, bei dem die Verbindung in einem organischen Lösungsmittel löst, anschließend die Lösung auf die Trägerplatte bringt und dann bei leicht erhöhten Temperaturen trocknet. Die so erhaltene Orientierungsschicht ist stabil, haftet fest an ihrer Unterlage und gibt den angrenzenden Flüssigkristallmolekülen einen definierten Anstellwinkel, dessen Größe von der zinnorganischen Verbindung sowie der Flüssigkristallsubstanz abhängt und zwischen 20° und 90° liegen kann. Kleinere Kippwinkel erhält man, wenn man die Orientierungsschicht reibt. Die vorgeschlagenen Schichten sind vor allem auch deshalb attraktiv, weil man sie – durch Dotierung und anschließende Pyrolyse – elektrisch leitend machen kann. Somit lassen sich transparente Elektroden und Orientierungsschichten auf sehr ähnliche Weise erzeugen. (31 09 309)



DE 31 09 309 A1

BUNDESDRUCKEREI BERLIN 08. 82 230 039/174 8/70

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1
Entegris, EX1004, p. 1151

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigkristallanzeige mit zwei Trägerplatten, die eine Flüssigkristallschicht zwischen sich einschließen und auf ihren einander zugewandten Seiten jeweils einen elektrisch leitenden Belag (Elektrode) und darüber eine Orientierungsschicht tragen, wobei die Orientierungsschicht aus einer elementorganischen Verbindung des Typs

R_nMX_{4-n}

(R = organischer Rest, M = vierwertiges Element, X = reaktive Abgangsgruppe und n = 1,2 oder 3) erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das vierwertige Element Zinn ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst die zinnorganische Verbindung in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, daß dann die Lösung auf die Trägerplatte aufgetragen und anschließend erwärmt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung durch Eintauchen der Trägerplatte aufgetragen wird und anschließend bei Temperaturen zwischen 100 und 120 Grad zwischen 20 und 40 Minuten lang erwärmt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Rest ein Alkyl, Alkylamid, Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Cyanophenyl, Cyanobiphenyl, Cyanoterphenyl, Cyclohexyl, Bicyclohexyl, Phenylcyclohexyl, Biphenylcyclohexyl, Cyanobiphenylcyclohexyl, Phenylpyrimidin oder Cyanophenylpyrimidin ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1

Entegris, EX1004, p. 1152

reaktive Abgangsgruppe Chlor, Brom oder Jod ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Abgangsgruppe ein Alkoholat des Typs OR' (R' = Alkyl oder Aryl) ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zinnorganische Verbindung ein Mono-n-Alkyl-Zinn-Trichlorid oder ein Di-n-Alkyl-Zinn-Dichlorid ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zinnorganische Verbindung ein Di-n-Alkyl-Zinn-Diethoxid oder ein Mono-n-Alkyl-Zinn-Triethoxid ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Erzeugung der Orientierungsschicht die Elektrode auf folgende Weise gebildet wird: zunächst wird eine zinnorganische Verbindung des gleichen Typs mit einem oxidfähigen Zusatz versehen, dessen Oxid die elektrische Leitfähigkeit von Zinnoxid erhöht, anschließend wird aus dem Gemisch auf der Trägerplatte eine Schicht erzeugt und schließlich wird die Schicht erhitzt, derart, daß die zinnorganische Verbindung und der Zusatz in ihre Oxide überführt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz Indium, Antimon, Cadmium oder eine Seltene Erde der formellen Wertigkeit +3 oder +5 ist.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß für die Elektrode und die Orientierungsschicht gleiche zinnorganische Ver-

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1

Entegris, EX1004, p. 1153

bindungen verwendet werden.

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT Unser Zeichen:
Berlin und München 4 VPA 81 P 1036 DE

Verfahren zur Herstellung einer Flüssigkristallanzeige.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Eine derartige Fertigungstechnik, bei der die Orientierungsschicht aus einem Silan mit einem Alkylrest und einer hydrolysierbaren Gruppe erzeugt wird, ist aus der DE-OS 22 38 429 bekannt.

Die Silanisierung gehört zu den wenigen Orientierungstechniken, die über das Experimentierstadium hinausgekommen sind und praktische Bedeutung erlangt haben. Denn Silanschichten sind relativ stabil und haftfest, liefern definierte Flüssigkristalltexturen und lassen sich vor allem, verglichen mit anderen gängigen Ausrichtverfahren wie etwa der Schrägbedampfung, relativ einfach herstellen. Man braucht lediglich das Silan in Wasser zu lösen, die Lösung aufzutragen und anschließend zu trocknen. Dieser Fertigungsvorteil fällt jedoch nicht allzusehr ins Gewicht, wenn man die Trägerplattenbeschichtung insgesamt betrachtet: Gewöhnlich trägt die Platte vier Schichten, eine Schutzschicht, die Leitschicht, eine Isolationsschicht und die Orientierungsschicht. Dabei ist vor allem die Herstellung der Leitschicht arbeits- und zeitaufwendig, denn man muß die Schicht erst in einem CVD- oder in einem Sputterverfahren erzeugen und dann in einem Ätzprozeß strukturieren.

Natürlich könnte man auch ohne eine gesonderte Orientierungsschicht auskommen, nämlich dann, wenn man der Flüssigkristallschicht gewisse oberflächenaktive Stoffe hinzufügt oder auf die Leit- bzw. Schutzschicht in bestimmter Weise einwirkt. Versuche in dieser Richtung

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1
Entegris, EX1004, p. 1155

haben jedoch, wie die Erfahrung gezeigt hat, zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, den Silanen eine weitere Klasse von Verbindungen zur Seite zu stellen, aus denen sich genauso einfach Orientierungsschichten mit ähnlich gutem Ausrichtvermögen erzeugen lassen und die darüber hinaus ohne sonderlichen Mehraufwand zu transparenten Leitschichten umgewandelt werden können. Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 vorgeschlagen.

Zinnorganische Verbindungen sind bereits in großer Zahl synthetisiert und erforscht (vergl. hierzu beispielsweise "Chimica" 23 (1969) 313 oder Gmelin "Handbuch der anorganischen Chemie", Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 26, Teil I bis VI, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1975 bis 1978). Sie werden auch schon seit langem technisch genutzt, beispielsweise als Stabilisatoren von Kunststoffen, als Katalysatoren für die Polymerisation verschiedener Monomere, als Bio- und Fungizide oder als Schutzanstriche. An einen Einsatz auf dem Gebiet elektrooptischer Displays hatte man allerdings noch nicht gedacht.

Die vorgeschlagenen Verbindungen verfügen über ein ausgezeichnetes Haftvermögen, das dem der Silanschichten zumindest ebenbürtig ist. Hierfür sind folgende Vorgänge an der Substratoberfläche verantwortlich: Die Abgangsgruppen werden durch Reaktion mit freien SiOH- oder In-OH-Gruppen substituiert. Dabei spalten sich flüchtige Verbindungen ab, und es entstehen Si-O-Sn- bzw. In-O-Sn-Brücken, die die aufgebrachte Schicht auf der Unterlage dauerhaft fixieren. Die Schicht selbst ist, wie sich herausgestellt hat, sehr beständig; vermutlich bilden sich auch Sn-O-Sn-Polymere aus.

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1
Entegris, EX1004, p. 1156

Die Orientierungswirkung von erfindungsgemäßen Schichten hängt stark von der gewählten Einzelverbindung und der zu orientierenden Flüssigkristallsubstanz ab. So werden etwa Cyanobiphenyle durch Alkyl-Zinn-Verbindungen mit unterschiedlichen Kettenlängen durchwegs homöotrop orientiert, während Phenylcyclohexane nur durch langkettige Alkyl-Zinn-Verbindungen eine plattensenkrechte Vorzugsrichtung erhalten. Aromatische Ester sowie Gemische aus Cyanobiphenylen und Phenylpyrimidinen verhalten sich weniger extrem, sie sind bei Alkyl-Zinn-Verbindungen mit kurzen oder mittellangen organischen Resten verkippt planar ausgerichtet und werden verkippt homöotrop eingestellt, wenn die C-Kette im organischen Rest mindestens 7 Glieder hat. Allgemein gilt, daß Mono-n-Alkyl-Zinn-Verbindungen schon mit kürzeren Kettenlängen plattensenkrecht ausrichten als Di-n-Alkyl-Zinn-Verbindungen. Dieser Unterschied tritt bei Cyanobiphenylen praktisch nicht in Erscheinung, zeigt sich recht deutlich bei aromatischen Estern sowie Gemischen aus Cyanobiphenylen und Phenylpyrimidinen und ist bei Phenylcyclohexanen sehr ausgeprägt.

Hauptursache für die beobachteten Orientierungsphänomene sind sicherlich sterische Effekte an der Grenzfläche Orientierungsschicht/Flüssigkristall. Von der Schicht gehen mehr oder weniger lange organische Gruppen aus, zwischen denen die angrenzenden Flüssigkristallmoleküle - entweder auf ganzer Länge oder mit räumlich passenden Teilstücken - eingelagert und verankert werden. Hat die Schicht kurzkettige Gruppen, so schieben sich gewöhnlich die Cyanogruppen der Flüssigkristallmoleküle dazwischen, bei mittellangen Ketten sind es vorzugsweise die Alkyl- bzw. Alkoxy-Gruppen der Flüssigkristallmoleküle, und lange C-Gruppen nehmen die kompletten Moleküle auf. Moleküle mit einer sterisch anspruchsvollen Struktur, etwa die Phenylcyclohexyle mit ihrer "sperrigen" Cyclohexylgruppe, finden erst bei extrem

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1

Entegris, EX1004, p. 1157

langen Resten ausreichend Platz. Damit erklärt sich der Ausnahmecharakter von Flüssigkristallsystemen auf der Basis von Phenylcyclohexanen. Auch das unterschiedliche Verhalten von Mono- und Di-n-Alkyl-Zinn-Verbindungen wird plausibel, wenn man sterische Phänomene zugrundelegt: Bei einer Di-n-Alkyl-Verbindung beträgt der Winkel zwischen den beiden organischen Resten, bedingt durch die tetraedrische Struktur am zentralen Zinnatom, etwa 120°. Sind die Alkylketten kurz, so beeinflussen sie sich noch nicht. Der sterische Einfluß nimmt jedoch mit steigender Kettenlänge zu und kann nur bei einer hohen Zahl von C-Atomen durch die größere Beweglichkeit der Ketten ausgeglichen werden. Dementsprechend orientieren nur sehr kurze oder sehr lange Molekülketten exakt homöotrop. Bei Mono-n-Alkyl-Verbindungen bewirkt die Tetraederstruktur am Zinnatom, daß die organischen Gruppen praktisch senkrecht zur Substratoberfläche stehen. Die Gruppen haben außerdem einen größeren Abstand zueinander, so daß insgesamt der sterische Einfluß, der den Anstellwinkel verkleinert, geringer ist.

Die Anstellwinkel der Flüssigkristallmoleküle, die bei unbehandelten Schichten zwischen 20° und 90° liegen, lassen sich durch thermische und/oder mechanische Nachbehandlungen der Orientierungsschicht in relativ weiten Grenzen variieren und bei Bedarf auch auf Werte unter 20° verringern. Erhitzt man beispielsweise die Schicht auf 260°, so nimmt normalerweise der Anstellwinkel zu. Diese Tendenz läßt vermuten, daß erst bei diesen Temperaturen die Reaktion auf der Substratoberfläche vollständig abgeschlossen ist und die reaktiven Abgangsgruppen, die eine planare Orientierung fördern, gänzlich verschwunden sind. Für diese Vermutung spricht auch die Tatsache, daß eine auf 260° erhitzte Orientierungsschicht die Leitfähigkeit der Flüssigkristallsubstanz nicht mehr erhöht, also keine Ionen mehr ab-

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1

Entegris, EX1004, p. 1158

geben kann. Tempert man bei deutlich höheren Temperaturen, etwa bei 520°C, so entsteht eine spezielle planare Orientierung, bei der die Beschaffenheit des Schichtenträgers die Richtung des Flüssigkristalldirektors bestimmt. Offensichtlich verliert die zinnorganische Verbindung unter einer derartigen thermischen Belastung ihre organischen Reste und wird zu einem Zinnoxid ohne eigene Orientierungskraft umgewandelt. Die Flüssigkristalltextur wird hiernach im wesentlichen durch die Oberflächenstruktur der Zinnoxidunterlage festgelegt.

Besonders kleine Kippwinkel, wie sie beispielsweise bei multiplexbaren Drehzellen benötigt werden, kommen zustande, wenn man eine verkippt planar orientierende Schicht reibt.

Besonders attraktiv sind die vorgeschlagenen Verbindungen deshalb, weil sie nicht nur über wertvolle Orientierungseigenschaften verfügen, sondern auch mühelos in Leitschichten umgewandelt werden können. Man braucht hierzu lediglich die Ausgangsverbindung mit einem passenden Zusatz zu vermischen, das Gemisch aufzutragen und anschließend durchzuoxidieren. Auf diese Weise lassen sich Leit- und Orientierungsschichten erzeugen, die in ihrer Zusammensetzung und auch in ihrer Fertigung sehr ähnlich sind; dadurch wird die Plattenbeschichtung insgesamt einfacher.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand zusätzlicher Ansprüche.

Der Lösungsvorschlag soll nun anhand einer Flüssigkristallanzeige, die in der beigefügten Figur in einem etwas schematisierten Seitenschnitt dargestellt ist, näher erläutert werden.

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1
Entegris, EX1004, p. 1159

Die Flüssigkristallanzeige der Figur arbeitet mit dem sog. "Guest-Host"-Effekt. Die Zelle enthält im einzelnen eine vordere Trägerplatte 1, eine hintere Trägerplatte 2 sowie einen Reflektor 3. Die beiden Trägerplatten sind durch einen Rahmen 4 dicht miteinander verbunden und tragen auf ihren einander gegenüberliegenden Flächen jeweils einen elektrisch leitenden Belag (Vorderelektrode aus getrennt ansteuerbaren Segmentelektroden 6, durchgehende Rückelektrode 7) sowie eine homöotrop orientierende Schicht (Orientierungsschichten 8, 9). Die vom Rahmen und den beiden Substraten gebildete Kammer ist mit einer Flüssigkristallschicht 11 gefüllt. Diese Schicht besteht aus einem eutektischen Gemisch zweier Azoxyverbindungen ("N4" der Fa. Merck), dem eine chiral-nematische Substanz sowie ein pleochroitischer Farbstoff zugesetzt sind. Die Schicht wird zwischen einem homöotropen "Aus"-Zustand und einem planar-cholesterischen "Ein"-Zustand geschaltet.

Die Orientierungsschicht, die im vorliegenden Fall ein n-Hexyl-Zinn-Trichlorid ist, läßt sich folgendermaßen rationell erzeugen: Zunächst löst man die zinnorganische Verbindung in einem organischen Lösungsmittel wie Toluol; dabei sollten die Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß eine 0,2 bis 5%ige Lösung entsteht. Anschließend taucht man die Trägerplatte, die ansonsten bereits fertig beschichtet ist, wenige Minuten in die Lösung ein und zieht sie dann mit gleichmäßiger Geschwindigkeit, etwa mit 1 cm/sec., wieder heraus. Wollte man ganz sicher gehen, daß dabei keine vorzeitige Hydrolyse stattfindet, könnte man den Tauchvorgang in einer geeigneten Gasatmosphäre, beispielsweise Stickstoff, durchführen. Es genügt hierzu, das Tauchgefäß mit einem laminaren Gasstrom zu umspülen. Nach dem Tauchen sollte das Substrat bei 100 bis 120°C 20 bis 40 Minuten lang getrocknet werden.

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1

Entegris, EX1004, p. 1160

Die Herstellung der Ausgangsverbindung für die Orientierungsschicht ist entweder aus der Literatur bekannt oder kann ohne weiteres auf analoge Weise erfolgen. Im folgenden soll daher nur die Synthese zweier repräsentativer Verbindungsgruppen, nämlich der Alkyl-Zinn-Chloride und der Alkyl-Zinn-Alkoxide, kurz skizziert werden.

Alkyl-Zinn-Chloride

Zunächst stellt man Tetraalkyl-Zinn-Verbindungen über das sogenannte "Grignard-Reagenz" her:

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

$R = n\text{-}C_2H_5$, $n\text{-}C_3H_7$ bis $n\text{-}C_{12}H_{25}$ und $n\text{-}C_{16}H_{33}$

Diese Verbindung wird anschließend zu Alkyl-Zinn-Chlor-Verbindungen mit den verschiedensten Substitutionsgraden komproportioniert:

$$3\ R_4Sn + SnCl_4 \longrightarrow 4\ R_3SnCl$$
$$R_4Sn + SnCl_4 \longrightarrow 2\ R_2SnCl_2$$
$$R_4Sn + 3\ SnCl_4 \longrightarrow 4\ RSnCl_3$$

Wenn man bei dieser Umsetzung die Reaktionszeit und die Temperatur variiert, so kann man - bei gleichbleibender Stöchiometrie - die Reaktion so steuern, daß die gewünschten Produkte R_2SnCl_2 und $RSnCl_3$ zu ungefähr gleichen Teilen als Hauptprodukte neben sehr wenig R_3SnCl entstehen. Bei niedrigen Temperaturen bildet sich nach kurzer Reaktionszeit ein Gemisch aus Mono-, Di- und Trichlorid, das beim weiteren Erwärmen in einem komplexen Reaktionsverlauf zu den endgültigen Produkten weiter reagiert.

$$R_4Sn + SnCl_4 \longrightarrow R_3SnCl + RSnCl_3$$
$$R_4Sn + 2SnCl_4 \longrightarrow R_2SnCl_2 + 2RSnCl_3$$

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1

Entegris, EX1004, p. 1161

$$RSnCl_3 + R_4Sn \longrightarrow R_2SnCl_2 + R_3SnCl$$
$$R_3SnCl + RSnCl_3 \longrightarrow 2\ R_2SnCl_2$$
$$R_3SnCl + SnCl_4 \longrightarrow R_2SnCl_2 + RSnCl_3$$
$$R_2SnCl_2 + SnCl_4 \longrightarrow 2\ RSnCl_3$$

Durch Addition der obigen Reaktionsgleichungen erhält man die Reaktionsgleichung für die beobachtete Bildung von R_2SnCl_2 und $RSnCl_3$ als Hauptprodukte.

$$3\ R_4Sn + 5\ SnCl_4 \longrightarrow 4\ R_2SnCl_2 + 4\ RSnCl_3$$

Durch Destillation lassen sich die verschieden substituierten Produkte trennen.

Alkyl-Zinn-Alkoxide

Dialkyl-Zinn-Diethoxide werden durch Umsetzung des Dialkyl-Zinn-Dichlorids mit Natriumethylat in absolutem Ethanol bei 0°C dargestellt.

$$R_2SnCl_2 + 2\ NaOC_2H_5 \longrightarrow R_2Sn(OC_2H_5)_2 + 2\ NaCl$$

Zur Darstellung der Mono-Alkyl-Zinn-Triethoxide werden die Monoalkyl-Zinn-Trichloride mit Natriumethylat in absolutem Ethanol bei 0°C umgesetzt.

$$RSnCl_3 + 3\ NaOC_2H_5 \not\longrightarrow RSn(OC_2H_5)_3 + 3\ NaCl$$

Alkyl-Zinn-Ethoxide mit verschiedenen Substitutionsgraden werden über Alkyl-Zinn-Diäthylamine synthetisiert.

$$RSnCl_3 + 3\ LiNR'_2 \longrightarrow RSn(NR'_2)_3 + 3\ LiCl$$
$$RSn(NR'_2)_3 + 3\ R''OH \longrightarrow RSn(OR'')_3 + 3\ HNR'_2$$

und

$$R_2SnCl_2 + 2\ LiNR'_2 \longrightarrow R_2Sn(NR'_2)_2 + 2\ LiCl$$
$$R_2Sn(NR'_2)_2 + 2\ R'OH \longrightarrow R_2Sn(OR')_2 + 2\ HNR'_2$$

Welche unter den vielen zinnorganischen Verbindungen im

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1

Entegris, EX1004, p. 1162

konkreten Fall auszuwählen ist, hängt vor allem davon ab, welches Flüssigkristallgemisch zu orientieren ist und welcher Anstellwinkel dabei hervorgerufen werden soll. Um einen Einblick in die Vielfalt der möglichen Orientierungseffekte zu geben, wird im folgenden zusammengestellt, wie Alkyl-Zinn-Chloride und Alkyl-Zinn-Alkoxide die derzeit üblichen Flüssigkristallsubstanzen ausrichten.

Orientierung bei den Flüssigkristallsubstanzen

Verbindung	ZLI 1132	ROTN 132	ROTN 403	ROTN 570
$(CH_3)_2SnCl_2$	=	=	= 90°	⊥
$(C_2H_5)_2SnCl_2$	=	= 90°	= 90°	= 90°
$(C_3H_7)_2SnCl_2$	=	= 90°	= 90°	⊥
$(C_4H_9)_2SnCl_2$	=	⊥ St	= 90°	⊥
$(C_5H_{11})_2SnCl_2$	=	= 90°	= 90°	⊥ <
$(C_6H_{13})_2SnCl_2$	=	= <	= 90°	⊥ <
$(C_7H_{15})_2SnCl_2$	=	= <	=	⊥
$(C_8H_{17})_2SnCl_2$	=	⊥	⊥ St	⊥
$(C_9H_{19})_2SnCl_2$	=	⊥	=	⊥
$(C_{10}H_{21})_2SnCl_2$	=	⊥	⊥	⊥
$(C_{21}H_{23})_2SnCl_2$	=	⊥	⊥	⊥ <
$(C_{12}H_{25})_2SnCl_2$	⊥ <	⊥	⊥	⊥ <
$(C_{16}H_{33})_2SnCl_2$	⊥	⊥	⊥	⊥
CH_3SnCl_3	=	= 90°	= 90°	⊥
$C_2H_5SnCl_3$	=	= oV	= 90°	⊥
$C_3H_7SnCl_3$	=	= 90°	= 90°	⊥
$C_4H_9SnCl_3$	= 90°	= 90°	= 90°	⊥ <
$C_5H_{11}SnCl_3$	= 90°	= 90°	= 90°	⊥ <
$C_6H_{13}SnCl_3$	= 90°	⊥	⊥	⊥
$C_7H_{15}SnCl_3$	⊥	⊥	⊥	⊥ <
$C_8H_{17}SnCl_3$	⊥	⊥ <	⊥	⊥ <
$C_9H_{19}SnCl_3$	⊥	⊥ <	⊥	⊥ <

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1

Entegris, EX1004, p. 1163

Verbindung	ZLI 1132	ROTN 132	ROTN 403	ROTN 570
$C_{10}H_{21}SnCl_3$	⊥	⊥ <	⊥	⊥
$C_{11}H_{23}SnCl_3$	⊥	⊥	⊥	⊥
$C_{12}H_{25}SnCl_3$	⊥	⊥	⊥	⊥
$C_{16}H_{33}SnCl_3$	⊥	⊥	⊥	⊥
$(C_4H_9)_2Sn(OEt)_2$	= 90°	=	= 90°	= 90°
$C_4H_9Sn(OEt)_3$	= St	⊥	⊥	⊥
$(C_7H_{15})_2Sn(OEt)_2$	= St	⊥	⊥	⊥

In der Tabelle bedeuten

= : planare Orientierung
⊥ : homöotrope Orientierung
< : verkippte Orientierung
oV : Orientierung ohne eindeutige Vorzugsrichtung
St : lichtstreuende Orientierung
= 90° : planare Orientierung, bei der die Vorzugsrichtung über der Leitschicht senkrecht zur Vorzugsrichtung über dem unbeschichteten Substrat steht.

Die vermessenen Flüssigkristallgemische sind unter den genannten Handelsbezeichnungen erhältlich. Die Substanz ZLI 1132 ist ein eutektisches Gemisch aus Cyanophenylcyclohexanen der Fa. Merck, RO TN 132 ist ein eutektisches Gemisch aus Biphenylestern der Fa. Hoffmann-La Roche, die auch die Flüssigkristallsysteme RO TN 403 (eutektisches Gemisch aus Cyanobiphenylen und Phenylpyrimidinen) und RO TN 570 (eutektisches Gemisch aus Cyanobiphenylen) anbietet. Die Flüssigkristallzellen, an denen die Messungen vorgenommen werden, waren folgendermaßen präpariert: Die beiden Trägerplatten bestanden aus Glas und trugen aufgesputterte, 0,15 µm dicke InO_3-SnO_2-Leitschichten, die bei 520° getempert und mit halbkonzentrierter Salz- und Salpetersäure (Mischungsverhältnis 30:1) strukturiert worden waren. Die Orien-

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1
Entegris, EX1004, p. 1164

tierungsschichten waren in einem Tauchverfahren aufgebracht worden und hatten eine Dicke zwischen 0,02 und 0,1 µm. Beide Platten waren in einem Abstand von 12 µm miteinander verklebt.

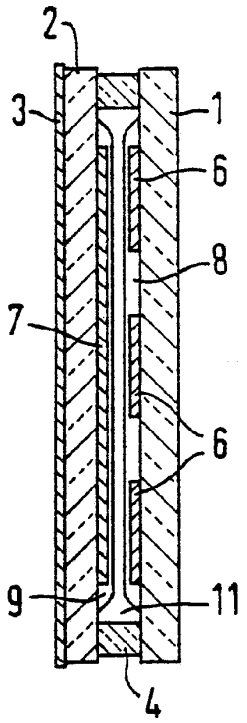
Die Erfindung beschränkt sich nicht auf die detailliert behandelten Ausführungsbeispiele. So kommen als Orientierungsschichten auch zinnorganische Verbindungen mit anderen reaktiven Abgangsgruppen als Chlor und Alkoholaten und anderen organischen Resten als Alkylen infrage. Davon abgesehen ließe sich die Orientierungsschicht auch auf andere Weise als in einer Tauchtechnik aufbringen, etwa durch sprühen, schleudern oder rollen; denkbar wäre auch ein CVD-Verfahren. Im übrigen bleibt es dem Fachmann unbenommen, in Fällen, in denen es auf ganz bestimmte Kippwinkel ankommt, auch noch der Unterlage der Orientierungsschicht ein definiertes Profil zu geben.

1 Figur
11 Ansprüche

2/28/2020, EAST Version: 4.1.5.1
Entegris, EX1004, p. 1165

-15-1/1

Nummer: 3109309
Int. Cl.³: G02F 1/133
Anmeldetag: 11. März 1981
Offenlegungstag: 30. September 1982



Entegris, EX1004, p. 1166

Patent Translate
Powered by EPO and Google

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

CLAIMS DE3109309

Claims 1. A process for the production of a liquid crystal showed with two carrier plates, which enclose a liquid crystal layer between them and each carry an electrically conductive coating (electrode) on their mutually facing sides and an orientation layer above, the orientation layer being made from an elemental compound of the RnMX4 type n (R = organic residue, M = tetravalent element, X = reactive leaving group and n = 1, 2 or 3), characterized in that the tetravalent element is tin.

2.

A method according to claim 1, that the organic tin compound is first dissolved in an organic solvent, that the solution is then applied to the support plate and then heated.

3.

A method according to claim 2, so that the solution is applied by immersing the carrier plate and then heated at temperatures between 100 and 120 degrees for between 20 and 40 minutes.

4.

Method according to one of claims 1 to 3, that the organic radical is an alkyl, alkylamide, phenyl, biphenyl, terphenyl, cyanophenyl, cyanobiphenyl, cyanoterphenyl, cyclohexyl, bicyclohexyl, phenylcyclohexyl, hexyl, cyclylhexyl, hexyl, bylphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl, biphenylcyclohexyl or biphenylcyclohexyl, biphenyl.

5.

Method according to one of claims 1 to 4, that the reactive leaving group is chlorine, bromine or iodine.

6.

Method according to one of claims 1 to 4, that the reactive leaving group is an alcoholate of the type OR '(R' = alkyl or aryl).

7.

Method according to one of claims 1 to 6, that the organic tin compound is a mono-n-alkyl-tin trichloride or a di-n-alkyl-tin dichloride.

Entegris, EX1004, p. 1167

8.

Method according to one of claims 1 to 6, that the organic tin compound is a di-n-alkyl-tin-diethoxide or a mono-n-alkyl-tin-triethoxide.

9.

Method according to one of claims 1 to 8, characterized in that the electrode is formed in the following manner before the formation of the orientation layer: first, an organotin compound of the same type is provided with an oxidizable additive, the oxide of which increases the electrical conductivity of tin oxide, and then is a layer is produced from the mixture on the carrier plate and finally the layer is heated in such a way that the organotin compound and the additive are converted into their oxides.

10.

The method of claim 9, that the additive is that the additive is indium, antimony, cadmium or a rare earth of formal value +3 or +5.

11.

A method according to claim 9 or 10, so that the same organotin compounds are used for the electrode and the orientation layer.

Entegris, EX1004, p. 1168

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
33 South Sixth Street
Suite 4540
Minneapolis, MN 55402
UNITED STATES

FILING FEE RECEIVED

$1,720

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 TO RESTRICTION REQUIREMENT

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

Dear Sir:

In response to the Restriction Requirement dated September 20, 2019, Applicants submit the following, which comprises the following sections:

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.

November 20, 2019 /Diane Bennett/
Date Diane E. Bennett, Ph.D., Reg. #63,240

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	2822409	A	1958-02-04	Gwynn et al.	
	2	8198352		2012-06-12	Deelman et al.	
	3	8633330		2014-01-21	Merz et al.	
	4	9310684		2016-04-12	Meyers et al.	
	5	9745450		2017-08-29	Frenkel et al.	
	6	2675399	A	1954-04-13	Ramsden et al.	
	7	3398169	A	1968-08-20	Neumann 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

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

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	20110166268	A1	2011-07-07	Deelman et al.	
	2	20160116839	A1	2016-04-28	Meyers et al.	
	3	20170102612	A1	2017-04-13	Meyers et al.	
	4	20190315782	A1	2019-10-17	Edson 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							

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	HÄNSSGEN ET AL., "Synthesis Of The First Mono -t- butyltin Element Connections", Organometallic Chemistry, 293:191-195 (1985). (English Abstract)	

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

	2	JAUMIER ET AL., "Transmetalation Of Tetraalkynyltin Compounds With Grignard Reagents: Access to Mono-and Dialkyltin Products", Angewandte Chemie International Edition, 38(3):402-404 (February 1, 1999).	
	3	JAUMIER ET AL., "New Route To Monoorganotin Oxides And Alkoxides From Trialkynylorganotins", Chemical Communications, (3):369-370 (1998).	
	4	JONES ET AL., "Amino-Derivatives Of Metals And Metalloids. Part I. Preparation Of Aminostannenes, Stannylamines And Stannazanes", Journal of the Chemical Society, 1944-1951 (1965).	
	5	PAULI et al., "Importance of Purity Evaluation and the Potential of Quantitative 1H NMR as a Purity Assay" Journal of Medicinal Chemistry (2014) Vol 57, pp: 9220-9231.	
	6	PUFF ET AL., "Zur Hydrolyse von Monoorganylzinn-trihalogeniden", Journal of Organometallic Chemistry, 368:173-183 (1989).	
	7	WEBER et al., "Method development in quantitative NMR towards metrologically traceable organic certified reference materials used as 31P qNMR standards", Anal Bioanal Chem (2015), 407:3115-3126.	
	8	International Search Report And Written Opinion For International Application No. PCT/US2019/0244708 dated July 17, 2019 (14 pages).	

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)	2019-11-20
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.

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:
DARDI, Peter S.

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC 33 South Sixth Street Suite 4540 MINNEAPOLIS, Minnesota 55402 USA

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing *(day/month/year)*	**17 July 2019 (17.07.2019)**
Applicant's or agent's file reference 506314WO01	**FOR FURTHER ACTION** See paragraph 2 below

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/US2019/024470	**28 March 2019 (28.03.2019)**	11 April 2018 (11.04.2018)

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
G03F 7/004(2006.01)i, C07F 7/22(2006.01)i

Applicant
INPRIA CORPORATION

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☒ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.
For further options, see Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/KR	Date of completion of this opinion	Authorized officer
International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	17 July 2019 (17.07.2019)	LEE, Ki Cheul Telephone No. +82-42-481-3353

Form PCT/ISA/237 (cover sheet) (January 2015)

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2019/024470

Box No. I Basis of this opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of :

   ☒ the international application in the language in which it was filed

   ☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43*bis*.1(a))

3. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing:

   a. ☐ forming part of the international application as filed:
      ☐ in the form of an Annex C/ST.25 text file.
      ☐ on paper or in the form of an image file.

   b. ☐ furnished together with the international application under PCT Rule 13*ter*.1(a) for the purposes of international search only in the form of an Annex C/ST.25 text file.

   c. ☐ furnished subsequent to the international filing date for the purposes of international search only:
      ☐ in the form of an Annex C/ST.25 text file (Rule 13*ter*.1(a)).
      ☐ on paper or in the form of an image file (Rule 13*ter*.1(b) and Administrative Instructions, Section 713).

4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that forming part of the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

5. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2019/024470

Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

☐ the entire international application

☒ claims Nos. 6-11, 16, 20-24, 30, 37, 38

because:

☐ the said international application, or the said claims Nos. _____ relate to the following subject matter which does not require an international search *(specify)*:

☒ the description, claims or drawings *(indicate particular elements below)* or said claims Nos. 9, 11 are so unclear that no meaningful opinion could be formed *(specify)*:

Claims 9 and 11 refer to claims which are not drafted in accordance with the sentence of Rule 6.4(a).

☐ the claims, or said claims Nos. _____ are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed *(specify)*:

☒ no international search report has been established for said claims Nos. 6-11, 16, 20-24, 30, 37, 38

☐ a meaningful opinion could not be formed without the sequence listing; the applicant did not, within the prescribed time limit:

☐ furnish a sequence listing in the form of an Annex C/ST.25 text file, and such listing was not available to the International Searching Authority in the form and manner acceptable to it; or the sequence listing furnished did not comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions.

☐ furnish a sequence listing on paper or in the form of an image file complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Searching Authority in the form and manner acceptable to it; or the sequence listing furnished did not comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions.

☐ pay the required late furnishing fee for the furnishing of a sequence listing in response to an invitation under Rule 13*ter*.1(a) or (b).

☐ See Supplemental Box for further details.

Entegris, EX1004, p. 1178

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2019/024470

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-5,12-15,17-19,25-29,31-36	YES
	Claims	NONE	NO
Inventive step (IS)	Claims	12-15,27-29,31-33	YES
	Claims	1-5,17-19,25,26,34-36	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5,12-15,17-19,25-29,31-36	YES
	Claims	NONE	NO

2. Citations and explanations :

Reference is made to the following documents:

D1: US 2011-0166268 A1 (DEELMAN, B. J. et al.) 07 July 2011

D2: HANSSGEN, D. et al., Journal of Organometallic Chemistry, 1985, Vol. 293, pp. 191-195

D3: US 2822409 A (GWYNN, B. H. et al.) 04 February 1958

D4: US 2017-0102612 A1 (INPRIA CORPORATION) 13 April 2017

D5: US 9745450 B2 (GALATA CHEMICALS LLC) 29 August 2017

Ⅰ. Novelty and Inventive Step (PCT Article 33(2) and 33(3))

1. Claims 1-5

1.1. Claim 1

D1 discloses a composition for coating, comprising from 85 wt% to 99.999 wt% of at least one monoalkyltin compound of formula $RSn(T)_3$; from 0.001 wt% to 10 wt% of at least one di-alkyltin compound of formula $R_2Sn(T)_2$; from 0.001 wt% to 5 wt% of at least one tri-alkyltin compound of formula $R_3Sn(T)$; and from 0 wt% to 5 wt% of one or more impurities, wherein the weight ratio of (mono-alkyltin compound)/(di-alkyltin compound) is not less than 99/1 (see abstract; claims 1, 3).

Claim 1 differs from D1 in types of monoalkyl tin compounds. However, the difference can be easily selected by a person skilled in the art, considering that ligand (T) is alcoholate in D1 (see claim 5).

Accordingly, claim 1 would have been obvious over D1. Therefore, claim 1 is novel but lacks an inventive step.

Continued on Supplemental Box

Entegris, EX1004, p. 1179

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2019/024470

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

- Claims 6-8, 10, 16, 20-24, 30, 37 and 38 do not comply with the third sentence of PCT Rule 6.4(a), because multiple dependent claims should not serve as a basis for any other multiple dependent claim.

Entegris, EX1004, p. 1180

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2019/024470

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- Claim 25 is worded in reference to "the method of claim 1". However the method has not been worded in claim 1 (PCT Article 6).

Supplemental Box

In case **the space in any of the preceding boxes is not sufficient.**
Continuation of : Box No. V

1.2. Claims 2-5

The additional features of claims 2-4 can be easily selected by a person skilled in the art, considering that R is methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl or n-butyl in D1 (see claim 5).

The additional feature of claim 5 can be easily selected by a person skilled in the art through general knowledge.

Accordingly, claims 2-5 would have been obvious over D1. Therefore, claims 2-5 are novel but lack an inventive step.

2. Claims 12-15

Claim 12 differs from these prior art documents in a monoalkyl triamido tin compound represented by the chemical formula $RSn(NR'COR")_3$. And it is not obvious to a person skilled in the art by the documents, taken alone or in combination.

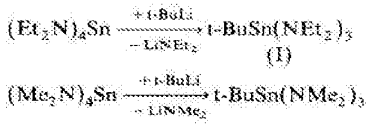
Claims 13-15 are dependent on claim 12.

Therefore, claims 12-15 are novel and involve an inventive step.

3. Claims 17-19

3.1. Claim 17

D2 discloses methods for producing monoalkyl triamide compounds



(see page 192, schemes 2a, 2b).

Claim 17 differs from D2 in a type of alkylating agent. However, the difference can be easily selected by a person skilled in the art, considering that a method to form a Bu_3SnMe

Continued on The Next Page

Supplemental Box

In case **the space in any of the preceding boxes is not sufficient.**
Continuation of : Previous Page

comprises reacting an alkylating agent (MeMgBr) with Bu_3SnNEt_2 in D2 (see page 192, schemes 1a, 1b).

Accordingly, claim 17 would have been obvious over D2. Therefore, claim 17 is novel but lacks an inventive step.

3.2. Claims 18, 19

The additional feature of claim 18 comes within the scope of the customary practice followed by persons skilled in the art, especially as the advantages thus achieved can readily be foreseen.

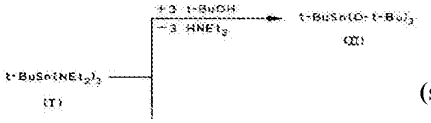
The additional feature of claim 19 can be easily selected by a person skilled in the art through general knowledge.

Accordingly, claims 18 and 19 would have been obvious over D2. Therefore, claims 18 and 19 are novel but lack an inventive step.

4. Claims 25, 26

4.1. Claim 25

D2 discloses a method for producing monoalkyltin trialkoxide compound



(see page 193, scheme 3).

Claim 25 differs from D2 in that the $RSn(NR'_2)_3$ reactant has no more than 4 mole% dialkyl tin contaminants. However, D1 discloses a composition for coating, comprising from 85 wt% to 99.999 wt% of at least one monoalkyltin compound of formula $RSn(T)_3$; from 0.001 wt% to 10 wt% of at least one di-alkyltin compound of formula $R_2Sn(T)_2$; from 0.001 wt% to 5 wt% of at least one tri-alkyltin compound of formula $R_3Sn(T)$; and from 0 wt% to 5 wt% of one or more impurities (see abstract; claim 1).

Continued on The Next Page

Supplemental Box

In case **the space in any of the preceding boxes is not sufficient.**
Continuation of : Previous Page

Considering that both D1 and D2 are in the same technical field relating to monoalkyltin compounds, a person skilled in the art would easily derive claim 25 by applying the compound of D2 with the composition of D1 and the effect of it would be predictable.

Accordingly, claim 25 would have been obvious over D1 in view of D2. Therefore, claim 25 is novel but lacks an inventive step.

4.2. Claim 26

The additional feature of claim 26 is selected and optimized by a person skilled in the art through general knowledge.

Accordingly, claim 26 would have been obvious over D1 in view of D2. Therefore, claim 26 is novel but lacks an inventive step.

5. Claims 27-29, 31-33

Claims 27 and 31 differ from these prior art documents in forming a solid product represented by the formula $(RSn(NR'''COR'')_3$, and reacting a monoalkyl triamido tin compound $(RSn(NR'''COR'')_3$ with an alkali alkoxide compound. And it is not obvious to a person skilled in the art by the documents, taken alone or in combination.

Claims 28, 29, 32 and 33 are dependent on claim 27 or 31.

Therefore, claims 27-29 and 31-33 are novel and involve an inventive step.

6. Claims 34-36

6.1 Claim 34

D1 discloses a method for producing monoalkyltin compounds, comprising distillation step (see paragraph [0189]).

Continued on The Next Page

Supplemental Box

In case **the space in any of the preceding boxes is not sufficient.**
Continuation of : Previous Page

Claim 34 differs from D1 in distilling a blend of monoalkyl tin trialkoxide with a tetradentate non-planar complexing agent. However, D3 discloses distilling alcohol in presence of amine such as triethylenetetramine for purifying alcohol product (see claims 6, 7; column 2, lines 36-66).

Although D3, which is related to alcohol product, is not exactly in the same technological field as D1, there is no reason to restrict its usefulness in one narrow, specific industry. Accordingly, a person skilled in the art would easily apply D3 including distilling alcohol with TREN to D1 without difficulty to solve the subject proposed in the present invention.

Accordingly, claim 34 would have been obvious over D1 in view of D3. Therefore, claim 34 is novel but lacks an inventive step.

6.2. Claims 35, 36

The additional feature of claim 35 can be easily selected by a person skilled in the art, considering distilling alcohol in presence of amine such as triethylenetetramine for purifying alcohol product in D3 (ssee claims 6, 7; column 2, lines 36-66).

The additional feature of claim 36 comes within the scope of the customary practice followed by persons skilled in the art, especially as the advantages thus achieved can readily be foreseen.

Accordingly, claims 35 and 36 would have been obvious over D1 in view of D3. Therefore, claims 35 and 36 are novel but lack an inventive step.

Ⅱ. Industrial Applicability (PCT Article 33(4))

Claims 1-5, 12-15, 17-19, 25-29 and 31-36 are industrially applicable.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 506314WO01	**FOR FURTHER ACTION**	see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. **PCT/US2019/024470**	International filing date *(day/month/year)* **28 March 2019 (28.03.2019)**	(Earliest) Priority Date *(day/month/year)* 11 April 2018 (11.04.2018)

Applicant

INPRIA CORPORATION

This International search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of **4** sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. **Basis of the report**
   a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of :
      ☒ the international application in the language in which it was filed
      ☐ a translation of the international application into _____ , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))
   b. ☐ This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6*bis*(a)).
   c. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.
2. ☒ **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)
3. ☐ **Unity of invention is lacking** (See Box No. III)
4. With regard to the **title,**
   ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
   ☐ the text has been established by this Authority to read as follows:
5. With regard to the **abstract,**
   ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
   ☐ the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.
6. With regard to the drawings,
   a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. **2**
      ☒ as suggested by the applicant.
      ☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.
      ☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.
   b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2019/024470

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.: 9, 11
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:
Claims 9 and 11 refer to claims which are not drafted in accordance with the sentence of Rule 6.4(a).

3. ☒ Claims Nos.: 6-8, 10, 16, 20-24, 30, 37, 38
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:

1. ☐ As all required addtional 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2019/024470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/004(2006.01)i, C07F 7/22(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 7/004; C07F 7/22; C08K 5/57; C08K 5/58; C09D 7/12

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), STN(Registry, CAplus), Google & Keywords:monoalkyltin trialkoxide compound, monoalkyl tin triamide compound, dialkyltin compound, EUV patterning

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011-0166268 A1 (DEELMAN, B. J. et al.) 07 July 2011 See abstract; claims 1, 3, 5; paragraph [0189].	1-5
Y		25,26,34-36
A		12-15,17-19,27-29,31-33
X	HANSSGEN, D. et al., "Synthese der ersten mono-t-butylzinn-elementverbindungen", Journal of Organometallic Chemistry, 1985, Vol. 293, pp. 191-195 See abstract; pages 192, 193.	17-19
Y		25,26
Y	US 2822409 A (GWYNN, B. H. et al.) 04 February 1958 See claims 6, 7; column 2, lines 36-66.	34-36
A	US 2017-0102612 A1 (INPRIA CORPORATION) 13 April 2017 See paragraphs [0076], [0095], [0112], [0120]; table 1.	1-5,12-15,17-19,25-29,31-36
A	US 9745450 B2 (GALATA CHEMICALS LLC) 29 August 2017 See claims 1-14.	1-5,12-15,17-19,25-29,31-36

☐ 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
17 July 2019 (17.07.2019)	**17 July 2019 (17.07.2019)**

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
LEE, Ki Cheul
Telephone No. +82-42-481-3353

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/US2019/024470

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011-0166268 A1	07/07/2011	CN 102099364 A	15/06/2011
		CN 102099364 B	13/05/2015
		EP 2123659 A1	25/11/2009
		EP 2300487 A1	30/03/2011
		EP 2300487 B1	13/03/2019
		US 8198352 B2	12/06/2012
		WO 2009-138474 A1	19/11/2009
US 2822409 A	04/02/1958	None	
US 2017-0102612 A1	13/04/2017	CN 108351594 A	31/07/2018
		EP 3391148 A2	24/10/2018
		JP 2019-500490 A	10/01/2019
		KR 10-2018-0054917 A	24/05/2018
		US 10228618 B2	12/03/2019
		US 2019-137870 A1	09/05/2019
		WO 2017-066319 A2	20/04/2017
		WO 2017-066319 A3	24/08/2017
US 9745450 B2	29/08/2017	EP 3145937 A1	29/03/2017
		EP 3145937 B1	06/06/2018
		US 2017-0002180 A1	05/01/2017
		WO 2016-195807 A1	08/12/2016

Entegris, EX1004, p. 1189

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	37802818
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:	20-NOV-2019
Filing Date:	11-APR-2018
Time Stamp:	11:04:42
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		ResponseRestrictionReq.pdf	30721 ecf2871784 1dbe60755df52dfcbc83657b7438ff	yes	5

	Multipart Description/PDF files in .zip description				
	Document Description		**Start**	**End**	
	Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment		5	5	
	Claims		2	4	
	Response to Election / Restriction Filed		1	1	
Warnings:					
Information:					
2	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	IDS_Form_SB_08a-signed.pdf	1036366 712d5377d9a41409dab5c90cb813099ed1155ac9	no	5
Warnings:					
Information:					
3	Non Patent Literature	HANSSGEN_ET_AL_1985.pdf	1395505 ba4bcd14e4a50d1008b05489ee925139732d4be5	no	10
Warnings:					
Information:					
4	Non Patent Literature	JAUMIER_ET_AL_1998.pdf	63922 305e25b3e462923f56476526a792431f2b06de80	no	2
Warnings:					
Information:					
5	Non Patent Literature	JAUMIER_ET_AL_1999.pdf	74509 4a1c2bf37312b0caa30b66de8700781944ccb25c	no	3
Warnings:					
Information:					
6	Non Patent Literature	JONES_ET_AL_1944.pdf	1484438 0b1f631f4a5f5913856b052f613b006994792c30	no	8
Warnings:					
Information:					

7	Non Patent Literature	PAULI_et_al_2014.pdf	384793 f00086d073a75177d57f1e7919040cd31778f42c	no	12
Warnings:					
Information:					
8	Non Patent Literature	PUFF_ET_AL_1989.pdf	2954258 46bc3ecf6f712764ee271dd33c0d99f6b89aacc6	no	11
Warnings:					
Information:					
9	Non Patent Literature	WEBER_et_al_2015.pdf	711710 93bdafdf283706032dcd002373b5eeaecea00698	no	9
Warnings:					
Information:					
10	Other Reference-Patent/App/Search documents	IntlSearchReport_7-17-19.pdf	1405124 0c32ab8d44f43ef163ccd60e37e136ee9dafe0c0	no	14
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	9541346		

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.

REMARKS

Claims 1-16 are pending. The Examiner has imposed a restriction/election requirement under 35 U.S.C. 121 based on an assertion that the claims cover three distinction inventions. Group I included claims 1-10, group II included claim 11, and group III included claims 12-16. Applicant elects group I, claims 1-10, without traverse.

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
33 South Sixth Street
Suite 4540
Minneapolis, MN 55402
Telephone: (612) 315-4322

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. (Original) 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,

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. (Original) The composition of claim 1 comprising no more than about 1 mole% dialkyltin compounds.

7. (Original) A solution comprising the composition of claim 1 and an organic solvent.

Entegris, EX1004, p. 1194

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. (Original) The composition of claim 1 wherein the composition comprises a monoalkyl tin triamide.

11. (Original) A method to selectively form a monoalkyltin trialkoxide compound with low dialkyl tin contamination, the method comprising,

reacting the composition of claim 10 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 4 mole% dialkyltin compounds relative to the total amount of tin.

12. (Original) A composition comprising:

a monoalkyl triamido tin compound represented by the chemical formula $RSn(NR'COR")_3$, wherein R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and

wherein R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

13. (Original) The composition of claim 12 wherein R' is a methyl group.

14. (Original) The composition of claim 12 wherein R" is a methyl group.

Entegris, EX1004, p. 1195

15. (Original) The composition of claim 12 wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl ($(CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_3(CH_3CH_2)C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)HC$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl.

16. (Original) The composition of claim 12 wherein the composition is crystalline and comprises no more than about 1 mole percent dialkyl tin contaminants.

Entegris, EX1004, p. 1196

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	11/20/2019	CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	* 16	Minus	** 20	= 0		x $100 =	0
	Independent (37 CFR 1.16(h))	* 2	Minus	*** 3	= 0		x $460 =	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".	/ANISSA D DEVLIN/
*** 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 NUMBER	FILING OR 371(C) DATE	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO./TITLE
15/950,286	04/11/2018	Joseph B. Edson	5063.14US01

CONFIRMATION NO. 3960

62274
CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
33 South Sixth Street
Suite 4540
Minneapolis, MN 55402

PUBLICATION NOTICE

OC000000111944820

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

Publication No.US-2019-0315781-A1
Publication Date:10/17/2019

NOTICE OF PUBLICATION OF APPLICATION

The above-identified application will be electronically published as a patent application publication pursuant to 37 CFR 1.211, et seq. The patent application publication number and publication date are set forth above.

The publication may be accessed through the USPTO's publically available Searchable Databases via the Internet at www.uspto.gov. The direct link to access the publication is currently http://www.uspto.gov/patft/.

The publication process established by the Office does not provide for mailing a copy of the publication to applicant. A copy of the publication may be obtained from the Office upon payment of the appropriate fee set forth in 37 CFR 1.19(a)(1). Orders for copies of patent application publications are handled by the USPTO's Public Records Division. The Public Records Division can be reached by telephone at (571) 272-3150 or (800) 972-6382, by facsimile at (571) 273-3250, by mail addressed to the United States Patent and Trademark Office, Public Records Division, Alexandria, VA 22313-1450 or via the Internet.

In addition, information on the status of the application, including the mailing date of Office actions and the dates of receipt of correspondence filed in the Office, may also be accessed via the Internet through the Patent Electronic Business Center at www.uspto.gov using the public side of the Patent Application Information and Retrieval (PAIR) system. The direct link to access this status information is currently https://portal.uspto.gov/pair/PublicPair. Prior to publication, such status information is confidential and may only be obtained by applicant using the private side of PAIR.

Further assistance in electronically accessing the publication, or about PAIR, is available by calling the Patent Electronic Business Center at 1-866-217-9197.

Office of Data Managment, Application Assistance Unit (571) 272-4000, or (571) 272-4200, or 1-888-786-0101

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 09/20/2019

CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
33 South Sixth Street
Suite 4540
Minneapolis, MN 55402

EXAMINER	
DIGGS, TANISHA	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1761	

MAIL DATE	DELIVERY MODE
09/20/2019	PAPER

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.

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 2 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 _____.

☐ 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) 1-16 is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) _____ is/are withdrawn from consideration.

6) ☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

7) ☐ Claim(s) _____ is/are rejected.

8) ☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

9) ☑ Claim(s) 1-16 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

Election/Restriction

1. Restriction to one of the following inventions is required under 35 U.S.C. 121:

I. Claims 1-10, drawn to a composition, classified in C07F7/2224.

II. Claim 11, drawn to a method to selectively form a monoalkyltin trialkoxide compound, classified in C07F7/2224.

III. Claims 12-16, drawn to a composition, classified in C07F7/2285.

The inventions are independent or distinct, each from the other because:

2. Inventions II and I are related as process of making and product made. The inventions are distinct if either or both of the following can be shown: (1) that the process as claimed can be used to make another and materially different product or (2) that the product as claimed can be made by another and materially different process (MPEP § 806.05(f)). In the instant case, the product can be made by another and materially different process.

3. Inventions II and III are directed to an unrelated product and process. Product and process inventions are unrelated if it can be shown that the product cannot be used in, or made by, the process. See MPEP § 802.01 and § 806.06. In the instant case, the product cannot be made by the process.

4. Inventions I and III are directed to related products. The related inventions are distinct if: (1) the inventions as claimed are either not capable of use together or can have a materially different design, mode of operation, function, or effect; (2) the inventions do not overlap in scope, i.e., are mutually exclusive; and (3) the inventions as claimed are not obvious variants. See MPEP § 806.05(j). In the instant case, the inventions as claimed the inventions do not overlap in scope and are mutually exclusive. Furthermore, the inventions as claimed do not

encompass overlapping subject matter and there is nothing of record to show them to be obvious variants.

5. Restriction for examination purposes as indicated is proper because all the inventions listed in this action are independent or distinct for the reasons given above and there would be a serious search and/or examination burden if restriction were not required because one or more of the following reasons apply:

(a) the inventions have acquired a separate status in the art in view of their different classification;

(b) the inventions require a different field of search (for example, searching different classes/subclasses or electronic resources, or employing different search queries); and

(c) the prior art applicable to one invention would not likely be applicable to another invention.

Applicant is advised that the reply to this requirement to be complete must include (i) an election of an invention to be examined even though the requirement may be traversed (37 CFR 1.143) **and (ii) identification of the claims encompassing the elected invention**.

The election of an invention may be made with or without traverse. To reserve a right to petition, the election must be made with traverse. If the reply does not distinctly and specifically point out supposed errors in the restriction requirement, the election shall be treated as an election without traverse. Traversal must be presented at the time of election in order to be considered timely. Failure to timely traverse the requirement will result in the loss

of right to petition under 37 CFR 1.144. If claims are added after the election, applicant must indicate which of these claims are readable upon the elected invention.

Should applicant traverse on the ground that the inventions are not patentably distinct, applicant should submit evidence or identify such evidence now of record showing the inventions to be obvious variants or clearly admit on the record that this is the case. In either instance, if the examiner finds one of the inventions unpatentable over the prior art, the evidence or admission may be used in a rejection under 35 U.S.C. 103 or pre-AIA 35 U.S.C. 103(a) of the other invention.

6. Applicant is reminded that upon the cancellation of claims to a non-elected invention, the inventorship must be corrected in compliance with 37 CFR 1.48(a) if one or more of the currently named inventors is no longer an inventor of at least one claim remaining in the application. A request to correct inventorship under 37 CFR 1.48(a) must be accompanied by an application data sheet in accordance with 37 CFR 1.76 that identifies each inventor by his or her legal name and by the processing fee required under 37 CFR 1.17(i).

7. The examiner has required restriction between product or apparatus claims and process claims. Where applicant elects claims directed to the product/apparatus, and all product/apparatus claims are subsequently found allowable, withdrawn process claims that include all the limitations of the allowable product/apparatus claims should be considered for rejoinder. All claims directed to a nonelected process invention must include all the limitations of an allowable product/apparatus claim for that process invention to be rejoined.

In the event of rejoinder, the requirement for restriction between the product/apparatus claims and the rejoined process claims will be withdrawn, and the rejoined

process claims will be fully examined for patentability in accordance with 37 CFR 1.104. Thus, to be allowable, the rejoined claims must meet all criteria for patentability including the requirements of 35 U.S.C. 101, 102, 103 and 112. Until all claims to the elected product/apparatus are found allowable, an otherwise proper restriction requirement between product/apparatus claims and process claims may be maintained. Withdrawn process claims that are not commensurate in scope with an allowable product/apparatus claim will not be rejoined. See MPEP § 821.04. Additionally, in order for rejoinder to occur, applicant is advised that the process claims should be amended during prosecution to require the limitations of the product/apparatus claims. **Failure to do so may result in no rejoinder.** Further, note that the prohibition against double patenting rejections of 35 U.S.C. 121 does not apply where the restriction requirement is withdrawn by the examiner before the patent issues. See MPEP § 804.01.

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-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, Harold Pyon can be reached on (571) 272-1498. 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 http://pair-direct.uspto.gov. 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
September 17, 2019

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								
	1	÷								
	2	÷								
	3	÷								
	4	÷								
	5	÷								
	6	÷								
	7	÷								
	8	÷								
	9	÷								
	10	÷								
	11	÷								
	12	÷								
	13	÷								
	14	÷								
	15	÷								
	16	÷								

Entegris, EX1004, p. 1206

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 NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
15/950,286	04/11/2018	1765	1720	5063.14US01	16	2

CONFIRMATION NO. 3960

62274
CHRISTENSEN, FONDER, DARDI & HERBERT PLLC
33 South Sixth Street
Suite 3950
Minneapolis, MN 55402

FILING RECEIPT

OC000000099348111

Date Mailed: 05/08/2018

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Inventor(s)

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

Applicant(s)

Inpria Corporation, Corvallis, OR

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 62274

Domestic Applications for which benefit is claimed - None.
A proper domestic benefit claim must be provided in an Application Data Sheet in order to constitute a claim for domestic benefit. See 37 CFR 1.76 and 1.78.

Foreign Applications for which priority is claimed (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see http://www.uspto.gov for more information.) - None.
Foreign application information must be provided in an Application Data Sheet in order to constitute a claim to foreign priority. See 37 CFR 1.55 and 1.76.

Permission to Access Application via Priority Document Exchange: Yes

Permission to Access Search Results: Yes

Applicant may provide or rescind an authorization for access using Form PTO/SB/39 or Form PTO/SB/69 as appropriate.

If Required, Foreign Filing License Granted: 05/07/2018

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 15/950,286**

Projected Publication Date: 10/17/2019

Non-Publication Request: No

Early Publication Request: No

Title

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

Preliminary Class

525

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications: No

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4258).

Entegris, EX1004, p. 1208

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

SelectUSA

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 U.S. offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to promote and facilitate business investment. SelectUSA provides information assistance to the international investor community; serves as an ombudsman for existing and potential investors; advocates on behalf of U.S. cities, states, and regions competing for global investment; and counsels U.S. economic development organizations on investment attraction best practices. To learn more about why the United States is the best country in the world to develop technology, manufacture products, deliver services, and grow your business, visit http://www.SelectUSA.gov or call +1-202-482-6800.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Substitute for Form PTO-875

Application or Docket Number: 15/950,286

APPLICATION AS FILED - PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY FEE($)
BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A			N/A	300
SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A			N/A	660
EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A			N/A	760
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	16 minus 20 =	*			OR	x 100 =	0.00
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	2 minus 3 =	*				x 460 =	0.00
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).						0.00
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))							0.00
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.			TOTAL			TOTAL	1720

APPLICATION AS AMENDED - PART II

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)
AMENDMENT A	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
						TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	RATE($)	ADDITIONAL FEE($)	OR	RATE($)	ADDITIONAL FEE($)
AMENDMENT B	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
						TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

* 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, enter "20".

*** 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 found in the appropriate box in column 1.

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: *Not Yet Assigned*

Filed: April 11, 2018

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

POWER OF ATTORNEY BY APPLICANT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

I hereby appoint the Practitioners associated with **Customer Number 62274** as my/our attorneys or agents and to prosecute this application and to transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

Address all telephone calls to: Peter S. Dardi, Ph.D. at telephone number (404) 949-5730.

Please recognize or change the correspondence address for this application to:

Customer Number 62274
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
33 South Sixth Street
Suite 3950
Minneapolis, MN 55402

All previous powers of attorney granted in this application are hereby revoked.

The undersigned (whose title is supplied below) is authorized to act on behalf of the Applicant (e.g., where the Applicant is a juristic entity).

Inpria Corporation, Applicant

Date: 4/13/18

Signature

Andrew Grenville

Name Printed or Typed

CEO

Title

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	32343306
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:	Peter S. Dardi
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	5063.14US01
Receipt Date:	16-APR-2018
Filing Date:	
Time Stamp:	13:53:06
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	Power of Attorney	PowerofAttny14US01.pdf	561426 fe750b6d3e491b854f2f9095235cd5bd4ae5bbca	no	1

Warnings:

Information:	
Total Files Size (in bytes):	561426

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.

Customer No. 62274
Christensen, Fonder, Dardi & Herbert PLLC
33 South Sixth Street
Suite 3950
Minneapolis, MN 55402
Telephone: (404) 949-5730
Facsimile: (612) 315-4321

Attorney Docket No.: 5063.14US01

APPLICATION TRANSMITTAL

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Transmitted herewith for filing under 37 C.F.R. § 1.53(b) is the patent application of

INVENTOR(S): Joseph B. Edson, Thomas J. Lamkin, William Earley, and Truman Wambach.

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

Enclosed are:

[X] Specification, Claims and Abstract - 29 pages.

[X] Drawings - 13 sheets (Figs. 1-19).

[X] Application Data Sheet.

[X] Declarations.

[ ] Power of Attorney from Applicant.

[ ] Sequence Listing with Preliminary Amendment.

[ ] Certificate Under 37 C.F.R. §3.73(b).

[ ] Information Disclosure Statement.

[ ] Request and Certification Under 35 U.S.C. 122(b)(2)(B)(i) (nonpublication).

[ ] Priority of *[country]* application(s) No. _____ filed _____ is claimed under 35 U.S.C. § 119. The certified copy was filed in prior Application No. _____ on _____.

The filing fee has been calculated as shown below:					
	No. Filed	No. Extra	~~Small Entity Rate~~	OR	**Large Entity Rate**
Basic Filing Fee			~~$75~~	OR	**$300**
Utility Search Fee			~~$330~~	OR	**$660**
Utility Examination Fee			~~$380~~	OR	**$760**
Total Claims	16 - 20	= 0	~~x 50 = $~~	OR	**x 100 = $0**
Independent Claims	2 - 3	= 0	~~x 230 = $~~	OR	**x 460 = $0**
Surcharge - Late Oath/Declaration [If applicable]			~~[+ 80]~~	OR	**[+ 160]**
Presence of Multiple Dependent Claim [If applicable]			~~[+ 410]~~	OR	**[+ 820]**
Submission of Sequence Listing of 300MB to 800MB			~~[$1,000]~~	OR	**[$500]**
Submission of Sequence Listing of more than 800MB			~~[$10,000]~~	OR	**[5,000]**
Utility Application Size Fee - per each additional 50 sheets that exceeds 100 sheets:			~~* x 200 = $~~	OR	*** x 400 = $**
		TOTAL	**~~$~~**	**TOTAL**	**$1720.00**
If the difference is less than zero, enter "0". Total # of sheets = (Spec and Abst pgs)+Dwg Sheets * For e-filing Total # of sheets = (Spec and Abst pages)+Dwg Sheets = [__] * 0.75 – 100 = [__] / 50					

[ ] Applicant(s) is/are entitled to small entity status in accordance with 37 CFR 1.27.

[X] The Commissioner is hereby authorized to charge a credit card referenced in the electronic filing in the amount of **$1720.00**. 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

[ ] This application claims the benefit of U.S. Provisional Application No. _____, filed _____.

Respectfully submitted,

/Peter S. Dardi/

Peter S. Dardi, Ph.D.
Registration No. 39,650

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, 2018
Date

/Peter S. Dardi/
Peter S. Dardi, Ph.D., Reg. #39,650

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

FIELD OF THE INVENTION

The invention relates to high-purity compositions of monoalkyl tin triamides, monoalkyl tin trialkoxides, or monoalkyl triamido tin and the methods to make them.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Organometallic compounds are of interest for providing metal ions in a solution processable form. Alkyl tin compounds provide a radiation sensitive Sn-C bond that can be used to pattern structures lithographically. The processing of semiconductor materials with ever shrinking dimensions results in demands for more versatile materials to achieve desired patterning resolution, and alkyl tin compounds are promising advanced materials to provide patterning advantages.

SUMMARY OF THE INVENTION

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 $RSnOR"_3$, 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.

In a further aspect, the invention pertains to a composition comprising a monoalkyl triamido tin compound represented by the chemical formula $RSn-(NR'COR")_3$, where R is a

Entegris, EX1004, p. 1216

hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and where R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

In another aspect, the invention pertains to a method to form a monoalkyltin triamide compound, the method comprising, reacting an alkylating agent selected from the group consisting of $RMgX$, R_2Zn, $RZnNR'_2$, or a combination thereof, with $Sn(NR'_2)_4$ in a solution comprising an organic solvent, where R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, where X is a halogen, and where R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

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 $RSnOR"_3$, 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.

In additional aspects, the invention pertains to a method for forming monoalkyl triamido tin, the method comprising reacting a monoalkyltin triamide compound represented by the chemical formula $RSn(NR'_2)_3$ with an amide (R"CONHR"') in an organic solvent, wherein R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and wherein R', R" and R"' are independently a hydrocarbyl with 1-8 carbon atoms; and collecting a solid product represented by the formula $RSn(NR"'COR")_3$.

Moreover, the invention pertains to a method for forming a monoalkyl tin trialkoxide, the method comprising reacting a monoalkyl triamido tin compound ($RSn(NR"'COR")_3$) with an alkali alkoxide compound (QOR', where Q is an alkali metal atom) in an organic solvent to form a product compound represented by the chemical formula $RSn(OR')_3$, wherein R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms and wherein R', R" and R"' are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbons.

Entegris, EX1004, p. 1217

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a ^{1}H NMR spectrum of t-BuSn$(NMe_2)_3$ synthesized with a Grignard reagent.

Fig. 2 is a ^{119}Sn NMR spectrum of t-BuSn$(NMe_2)_3$ correspondingly used to obtain the spectrum in Fig. 1.

Fig. 3 is a ^{1}H NMR spectrum of CySn$(NMe_2)_3$ (Cy=cyclohexyl) synthesized with an alkyl zinc halide reagent.

Fig. 4 is a ^{119}Sn NMR spectrum of CySn$(NMe_2)_3$ correspondingly used to obtain the spectrum in Fig. 3.

Fig. 5 is a ^{1}H NMR spectrum of CyHpSn$(NMe_2)_3$ synthesized with an dialkyl zinc reagent.

Fig. 6 is a ^{119}Sn NMR spectrum of CyHpSn$(NMe_2)_3$ correspondingly used to obtain the spectrum in Fig. 5.

Fig. 7 is a ^{1}H NMR spectrum of t-BuSn$(NMe_2)_3$ synthesized with a Grignard reagent and a neutral base.

Fig. 8 is a ^{119}Sn NMR spectrum of t-BuSn$(NMe_2)_3$ correspondingly used to obtain the spectrum in Fig. 7.

Fig. 9 is a ^{1}H NMR spectrum of t-BuSn(Ot-Am)$_3$ synthesized from t-BuSn$(NMe_2)_3$.

Fig. 10 is a ^{119}Sn NMR spectrum of t-BuSn(Ot-Am)$_3$ correspondingly used to obtain the spectrum in Fig. 9.

Fig. 11 is structure of t-butyltris(N-methylacetamido)tin(IV) obtained by X-ray structure determination of a crystalline product.

Fig 12 is a ^{1}H NMR spectrum of t-butyltris(N-methylacetamido)tin(IV).

Fig 13 is a ^{119}Sn NMR spectrum of t-butyltris(N-methylacetamido)tin(IV).

Fig. 14 is a ^{1}H NMR spectrum of t-BuSn(Ot-Am)$_3$ synthesized from t-butyltris(N-methylacetamido)tin(IV).

Fig. 15 is a ^{119}Sn NMR spectrum of t-BuSn(Ot-Am)$_3$ synthesized from t-butyltris(N-methylacetamido)tin(IV).

Entegris, EX1004, p. 1218

Fig. 16 is a ^{119}Sn NMR spectrum of t-BuSn$(NMe_2)_3$ spiked with t-Bu_2Sn$(NMe_2)_2$. The signal at 85.48 ppm corresponds to t-BuSn$(NMe_2)_3$, the signal at 56.07 ppm corresponds to (t-$Bu)_2$Sn$(NMe_2)_2$.

Fig. 17 is a ^{119}Sn NMR spectrum of t-BuSn$(NMe_2)_3$ from the first fraction collected by fractional distillation of the sample of Fig. 16.

Fig. 18 is a ^{119}Sn NMR spectrum of t-BuSn$(NMe_2)_3$ from the second fraction collected by fractional distillation of the sample of Fig. 16.

Fig. 19 is a ^{119}Sn NMR spectrum of t-BuSn$(NMe_2)_3$ from the third fraction collected by fractional distillation of the sample of Fig. 16.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Methods have been found to obtain monoalkyl tin compositions, in particular monoalkyl tin triamides, monoalkyl tin trialkoxides, and monoalkyltrimido tin, with low polyalkyl tin byproducts. In particular, three approaches have been developed for the synthesis of monoalkyl tin triamides with relatively low polyalkyl tin byproducts that can be used as synthesized or further purified. The selectively synthesized monoalkyl tin triamides can then be used to synthesize monoalkyl tin trialkoxides with correspondingly low polyalkyl tin byproducts. Furthermore, monoalkyl tin triamides, whether or not pure, can be reacted in solution to form solid monoalkyl triamido tin that excludes the polyalkyl byproducts in the crystal such that the process is found to be effective to form the monoalkyl triamido tin with low polyalkyl byproducts. The synthesized monoalkyl tin amides and monoalkyl tin alkoxides can be further purified by fractional distillation to effectively reduce polyalkyl contaminants below levels that may already be relatively low from the direct synthesis. Analytical techniques can be used to evaluate the contaminant levels. In some embodiments, quantitative NMR (qNMR) shows byproducts can be reduced to concentrations below 1 mole percent. The product tin compositions can be useful as precursors for the synthesis of desirable patterning materials. For the application as precursors for patterning materials, the

Entegris, EX1004, p. 1219

reduction of polyalkyl tin byproducts can be useful with respect to the properties of the monoalkyl tin product compositions for use as EUV and UV photoresists or electron-beam patterning resists.

Monoalkyl tin triamides can be useful intermediate products in the preparation of organotin photoresists. Methods for the preparation of monoalkyl tin triamides have previously employed lithium reagents to convert tin tetraamides to the desired triamides. For example, t-butyl tris(diethylamido)tin, (t-BuSn(NEt_2)$_3$), can be synthesized with a lithium reagent according to the method of Hänssgen, D.; Puff, H.; Beckerman, N. J. Organomet. Chem. 1985, 293, 191, incorporated herein by reference. These methods with lithium reagents, however, can produce a mixture of monoalkyl and dialkyl tin products. Also, lithium contaminants can be undesirable for semiconductor applications. Reported methods to prepare monoalkyl tin triamides containing a secondary alkyl group produce mixtures rich in mono-, di-, and triakyl tin products. As explained below, it can be desirable to reduce any polyalkyl byproducts, e.g., dialkyl tin contaminants. While the monoalkyl and dialkyl species can be separated from each other for some compounds, the separation or purification process generally raises the cost of manufacturing, and entrained dialkyl impurities may compromise the performance of downstream photoresist products. Thus, it can be desirable to synthesize the monoalkyl tin compounds with higher purity such that any subsequent purification, such as with fractional distillation, if desired, results in even lower dialkyl or polyalkyl contamination. If the as-synthesized compositions are sufficiently pure, a further purification by fractional distillation can be avoided.

The use of high purity monoalkyl tin compounds, especially mercapto compounds as polymer stabilizers, is described in U.S. patent 8,198,352 to Deelman et al., entitled "High Purity Monoalkyltin Compounds and Uses Thereof," and U.S. patent 9,745,450 to Frenkel et al., entitled "Stabilizers Containing High Purity Mono-Alkyltin Compounds," both of which are incorporated herein by reference. These patents describe the formation of pure monoalkyl halides as precursors for the synthesis of the stabilizer compounds. The processes described herein are focused on the synthesis of highly pure monoalkyl tin triamide, monoalkyl tin trialkoxide, or monoalkyl triamido

Entegris, EX1004, p. 1220

tin compounds using distinct and effective synthesis approaches, which can be used in conjunction with fractional distillation for purification.

The use of alkyl metal coordination compounds in high performance radiation-based patterning compositions is described, for example, in U.S. patent 9,310,684 to Meyers et al., entitled "Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions," incorporated herein by reference. Refinements of these organometallic compositions for patterning are described in published U.S. patent applications 2016/0116839 A1 to Meyers et al., entitled "Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions and Corresponding Methods," and 2017/0102612 A1 to Meyers et al. (hereinafter the '612 application), entitled "Organotin Oxide Hydroxide Patterning Compositions, Precursors, and Patterning," both of which are incorporated herein by reference.

The radiation patterning performed with alkyl tin compositions generally is performed with alkyltin oxo-hydroxo moieties. The compositions synthesized herein can be effective precursors for forming the alkyl tin oxo-hydroxo compositions that are effective for high resolution patterning. The alkyltin precursor compositions comprise a group that can be hydrolyzed with water or other suitable reagent under appropriate conditions to form the alkyl tin oxo-hydroxo patterning compositions, which can be represented by the formula $RSnO_{(1.5-(x/2))}(OH)_x$ where $0 < x \leq 3$. The hydrolysis and condensation reactions that can transform the compositions with hydrolyzable groups (X) are indicated in the following reactions:

$$RSnX_3 + 3\ H_2O \rightarrow RSn(OH)_3 + 3\ HX\ ,$$

$$RSn(OH)_3 \rightarrow RSnO_{(1.5-(x/2))}OH_x + (x/2)\ H_2O\ .$$

If the hydrolysis products HX are sufficiently volatile, in situ hydrolysis can be performed with water vapor during the substrate coating process, but the hydrolysis reactions can also be performed in solution to form the alkyl tin oxo-hydroxo compositions. These processing options are described further in the '612 application.

Polyalkyl tin impurity compositions may affect condensation and contribute to photoresist outgassing during lithographic processing, which increases the potential for tin contamination of

Entegris, EX1004, p. 1221

equipment used for film deposition and patterning. Based on these concerns, a significant desire exists to reduce or eliminate the dialkyl or other polyalkyl components. Three classes of compositions are relevant for the processing described herein for the reduction of polyalkyl tin contaminants in ultimate resist compositions, specifically, monoalkyl tin triamide, monoalkyl tin trialkoxide, and monoalkyl triamido tin. As explained further in the following, the monoalkyl tin triamide compositions can also serve as precursors for the monoalkyl tin trialkoxide and monoalkyl triamido tin compositions. The monoalkyl triamido tin compositions can also be convenient precursors for forming the monoalkyl tin trialkoxide compositions. The monoalkyl tin trialkoxide compositions can be desirable constituents in precursor patterning composition solutions since they are amendable to in situ hydrolysis and condensation to form monoalkyl tin oxo-hydroxo compositions with alcohol byproducts that are generally appropriately volatile for removal commensurate with in situ hydrolysis.

The monoalkyl tin triamide compositions can be directly synthesized with relatively low polyalkyl contaminants using any one of three methods described herein. The methods with Zn reagents were specifically developed for synthesis of pure monoalkyl tin triamides containing secondary alkyl groups. Furthermore, at least some of the monoalkyl tin triamide compositions can be further purified using fractional distillation. The synthesis of monoalkyl triamido tin compositions from the monoalkyl tin triamide compositions provides a further approach to reduce the polyalkyl contaminants. These approaches can be combined to result in further reduction of polyalkyl contaminants.

The monoalkyl tin triamide compositions generally can be represented by the formula $RSn(NR')_3$, where R and R' are independently an alkyl or a cycloalkyl with 1-31 carbon atoms with one or more carbon atoms optionally substituted with one of more heteroatom functional groups containing O, N, Si, and/or halogen atoms or an alkyl or a cycloalkyl further functionalized with a phenyl or cyano group. In some embodiments, R' can comprise $\leq$10 carbon atoms and can be, for example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, t-butyl, isobutyl, or t-amyl. The R group can be a linear, branched, (i.e., secondary or tertiary at the metal-bonded carbon atom), or cyclic

Entegris, EX1004, p. 1222

hydrocarbyl group. Each R group individually and generally has from 1 to 31 carbon atoms with 3 to 31 carbon atoms for the group with a secondary-bonded carbon atom and 4 to 31 carbon atoms for the group with a tertiary-bonded carbon atom. In particular, branched alkyl ligands can be desirable for some patterning compositions where the compound can be represented as $R^1R^2R^3CSn(NR')_3$, 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. As noted below, this representation of alkyl ligand R is similarly applicable to the other embodiments generally with $R^1R^2R^3CSn(X)_3$, with X corresponding to the trialkoxide or triamide moieties. In some embodiments R^1 and R^2 can form a cyclic alkyl moiety, and R^3 may also join the other groups in a cyclic moiety. Suitable branched alkyl ligands can be, for example, isopropyl (R^1 and R^2 are methyl and R^3 is hydrogen), tert-butyl (R^1, $R^2$and R^3 are methyl), tert-amyl (R^1 and R^2 are methyl and R^3 is $-CH_2CH_3$), sec-butyl (R^1 is methyl, R^2 is $-CH_2CH_3$, and R^3 is hydrogen), neopentyl (R^1 and R^2 are hydrogen, and R^3 is $-C(CH_3)_3$), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, and cyclopropyl. Examples of suitable cyclic groups include, for example, 1-adamantyl ($-C(CH_2)_3(CH)_3(CH_2)_3$ or tricyclo(3.3.1.13,7) decane bonded to the metal at a tertiary carbon) and 2-adamantyl ($-CH(CH)_2(CH_2)_4(CH)_2(CH_2)$ or tricyclo(3.3.1.13,7) decane bonded to the metal at a secondary carbon). In other embodiments hydrocarbyl groups may include aryl or alkenyl groups, for example, benzyl or allyl, or alkynyl groups. In other embodiments the hydrocarbyl ligand R may include any group consisting solely of C and H and containing 1-31 carbon atoms. For example: linear or branched alkyl (i-Pr ($(CH_3)_2CH-$), t-Bu ($(CH_3)_3C-$), Me (CH_3-), n-Bu ($CH_3CH_2CH_2CH_2-$)), cyclo-alkyl (cyclo-propyl, cyclo-butyl, cyclo-pentyl), olefinic (alkenyl, aryl, allylic), or alkynyl groups, or combinations thereof. In further embodiments suitable R groups may include hydrocarbyl groups substituted with hetero-atom functional groups including cyano, thio, silyl, ether, keto, ester, or halogenated groups or combinations thereof.

The alkyl tin trialkoxide compositions can be represented by the formula $RSn(OR^0)_3$, and the alkyl triamido tin compositions can be represented by the formula $RSn(NR"COR"')_3$. The R groups in the formulas for the alkyl tin trialkoxide and alkyl triamido tin compositions can be the

same R groups as summarized above for the alkyl tin triamide compositions, and the corresponding discussion of these R groups above is as if copied in this paragraph in its entirety. For the alkylamido (-NR"COR"') or alkoxide ligands -OR^0, the R", R"' and R^0 groups can be independently hydrocarbon groups with 1-10 carbon atoms, such as methyl groups, ethyl groups, or the like. R" and R"' can independently also be hydrogen.

In some embodiments, the compositions (monoalkyl tin triamides, monoalkyl tin trialkoxides or monoalkyl triamido tin) herein can have dialkyl tin contaminants in amounts of no more than about 4 mole percent with respect to tin, in further embodiments no more than about 3 mole percent, in some embodiments no more than about 2 mole percent, in additional embodiments no more than about 1 mole percent dialkyl tin contaminants, in other embodiments no more than about 0.5 mole percent dialkyl tin contaminants, and in another embodiment no more than about 0.1 mole percent. A person of ordinary skill in the art will recognize that additional ranges of dialkyl tin contaminants within the explicit ranges above are contemplated and are within the present disclosure. The level of dialkyl tin contaminants can generally be performed using any reasonable analytical technique. In some embodiments, the amount of dialkyl tin diamide or dialkyl tin dialkoxide can be shown to be near or below 0.1 mole percent by quantitative NMR. As a result of potential unidentified contaminants, the quantification of the monoalkyl tin compositions may be measured within a few percent, but the level of error in the relatively small quantities for the dialkyl tin contaminants provides reliability using the quantitative NMR as noted in the examples below.

The monoalkyl Sn precursors were analyzed without derivatization by ^1H and ^{119}Sn NMR spectroscopy. Integration values from NMR spectral peaks of a monoalkyl Sn precursor relative to an internal standard were used to determine purity. Precautions were taken to ensure that the values accurately reflected the purity of the monoalkyl Sn precursor. Calibrated 90-degree pulses were used to irradiate samples for ^1H NMR and inverse-gated $^{119}Sn\{^1H\}$ NMR experiments. Additionally, for both ^1H and $^{119}Sn\{^1H\}$ NMR experiments, the T_1 relaxation values of the standard and analyte were measured with an inversion recovery experiment. The measured T_1

Entegris, EX1004, p. 1224

values were used to set recycle delay times equal to 5 times the longest T_1 time of the sample, which allows for nearly complete relaxation of the nuclei ($Z = 1 - e^{-(\text{elapsed time}/T1)}$) to equilibrium ($Z = 1 - e^{-5} = 0.99326$). Finally, for $^{119}Sn\{^1H\}$ NMR experiments, to account for the diminished intensity of spectral peaks that are not located at the center of a spectral window, the B1 profile of the NMR spectrometer was measured and accounted for by centering the spectrum between the analyte and standard. Detection and quantification of trace Sn impurities were accomplished with a parameter set for inverse-gated $^{119}Sn\{^1H\}$ NMR spectroscopy that enhances the signal-to-noise ratio in the spectra: the center and sweep width of the spectra were set to a calibrated value, and a 30-degree pulse was used to irradiate the sample with the recycle delay time set to 1 second. Linear regression analysis was used to assign quantitative values to the low-level Sn impurities that were detected. The method provides a quantitation limit of 0.1 % for dialkyl, tetrakis amide, and tetrakis alkoxide tin impurities relative to monoalkyl tin compounds. Quantitative NMR is described further in Weber et al., "Method development in quantitative NMR towards metrologically traceable organic certified reference materials used as ^{31}P qNMR standards," Anal. Bioanal. Chem., 407:3115-3123 (2015); and Pauli et al., "Importance of Purity Evaluation and the Potential of Quantitative ^1H NMR as a Purity Assay," J. Medicinal Chemistry, 57, 9220-9231 (2014), both of which are incorporated herein by reference.

In general, the improved processes herein for preparing monoalkyl tin triamides comprise reacting a compound having an alkyl donating group, also described as an alkylating agent, with a tin tetraamide. Desirable results have been achieved in which the alkylating agent may be a Grignard reagent, a diorganozinc reagent, or a mono-organozinc amide. These syntheses can directly produce the monoalkyl tin triamides with low polyalkyl contaminants that can be used for forming resists or that can be further purified to reduce the contaminant levels even further. In the synthesis methods, the alkylating agent selectively replaces an amide group of tin tetraamide with the alkyl group. In some embodiments, the reaction selectively produces monoalkyl tin triamide with low polyalkyl tin contaminants, particularly low dialkyl tin contaminants. The synthesis methods described improve the selectivity and yield of monoalkyl tin triamides by limiting the

Entegris, EX1004, p. 1225

formation of dialkyl tin byproducts. The methods are especially useful for branched alkyl systems. The monoalkyl tin triamides with low polyalkyl contaminants can then be used to form monoalkyl tin trialkoxides with low polyalkyl contaminants. As discussed further below, the formation of crystalline monoalkyl triamido tin compositions provides an alternative approach to avoid polyalkyl contaminants by their exclusion from the crystal.

For the reactions to form the monoalkyl tin triamide compounds, the tin tetraamide compounds can be obtained commercially or synthesized using known techniques. For example, tetrakis(dimethylamido)tin, $Sn(NMe_2)_4$, is available form Sigma-Aldrich. For the synthesis of the monoalkyl tin compositions, the tin tetraamide reactant in solution generally can have a concentration of between about 0.025 M and about 5 M, in further embodiments between about 0.05 M and about 4 M, or in additional embodiments between about 0.1 M and 2 M. A person of ordinary skill in the art will recognize that additional ranges of reactant concentrations within the explicit ranges above are contemplated and are within the present disclosure. In general, the relevant reactions to introduce an alkyl ligand to Sn can be initiated with the tin tetraamides in solution in a reactor under inert gas purge and in the dark. In alternative embodiments, some or all of the tin tetraamide reactant is added gradually, in which case the concentrations above may not be directly relevant since higher concentrations in the gradually added solution may be appropriate and the concentrations in the reactor may be transient.

The alkylating agent generally is added in an amount relatively close to a stoichiometric amount. In other words, the alkylating agent is added to provide the molar equivalent of one alkyl group for one tin atom. If an alkylating agent can provide multiple alkyl groups, such as the diorganozinc compounds that can donate two alkyl groups per zinc atom, then the stoichiometric amount of the alkylating agent is adjusted accordingly to provide about one alkyl group for each Sn. So, for diorganozinc compounds on the order of one mole of Zn is required per two moles of Sn. The amount of the alkylating agent can be about ±25%, about ±20%, or about ±15% relative to the stoichiometric amount of the reagent, or in other words the stoichiometric amount of the reagent + or - a selected amount to achieve desired process performance. A person of ordinary

Entegris, EX1004, p. 1226

skill in the art will recognize that additional ranges of relative amount of alkylating agent within the explicit ranges above are contemplated and are within the present disclosure.

Examples 2 and 3 use approximately the stoichiometric amounts of alkylating agent, while Example 1 and Example 4 use about 110% (or 100%+10%) alkylating agent. The alkylating agent dissolved in organic solvent can be added gradually to the reactor, such as dropwise or flowed at a suitable rate to control the reaction. The rate of addition can be adjusted to control the reaction process, such as over the course of time between about 1 minute to about 2 hours and in further embodiments from about 10 minutes to about 90 minutes. The concentration of alkylating agent in the addition solution can be adjusted within reasonable values in view of the rate of addition. In principle, the alkylating reagent can start in the reactor with the gradual addition of the tin tetraamide. A person of ordinary skill in the art will recognize that additional ranges of alkylating agents and addition times within the explicit ranges above are contemplated and are within the scope of the present disclosure.

The reaction to introduce the alkyl ligand to the tin atom may be conducted in a low oxygen, substantially oxygen free, or an oxygen-free environment, and an active inert gas purge can provide the appropriate atmosphere, such as an anhydrous nitrogen purge or an argon purge. The following additives have been observed to reduce addition of a second alkyl group to tin: pyridine, 2,6-lutidine, 2,4-lutidine, 4-dimethylaminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, triphenylphosphine, tributylphosphine, trimethylphosphine, 1,2-dimethoxyethane, 1,4-dioxane, and 1,3-dioxane. Other neutral coordinating bases may function in the same way. The reaction can optionally further comprise from about 0.25 to about 4 moles of neutral coordinating base per mole of tin. The reaction can be shielded from light during the reaction. The reaction may be conducted in an organic solvent, for example, an alkane (such as pentane or hexane), an aromatic hydrocarbon (such as toluene), ether (such as diethyl ether, $C_2H_5OC_2H_5$), or mixtures thereof. The solvent may be anhydrous to avoid reaction with water. The reaction generally is run for about 15 minutes to about 24 hours, in further embodiments from about 30 minutes to about 18 hours and in additional embodiments from about 45 minutes to about 15 hours. The temperature during the

Entegris, EX1004, p. 1227

reaction may be between about -100°C and about 100°C, in further embodiments between about -75°C and about 75°C, and in additional embodiments between about -60°C and about 60°C. Cooling or heating can be used to control the reaction temperature within the desired range, and control of the rate of reactant addition can also be used to influence temperature evolution during the course of reaction. The product monoalkyl tin triamide generally is an oil that can be purified using vacuum distillation. Typical yields have been observed to be approximately 50 to 85 percent. A person of ordinary skill in the art will recognize that additional ranges of concentrations and process conditions within the explicit ranges above are contemplated and are within the present disclosure.

The alkylating agent may be a Grignard reagent, a diorganozinc reagent, or a mono-organozinc amide. A Grignard reagent can be an organo-magnesium halide. Specifically, a Grignard reagent in the described reaction may be RMgX, where X is a halide, generally Cl, Br, or I. R may be an alkyl or cycloalkyl and have between 1 and 31 carbon atoms, and generally R can be described more fully as above with respect to the R moiety of the product compositions, which is as if incorporated for this discussion in its entirety. For example, the alkyl or cycloalkyl may be branched, can comprise aromatic groups and/or may have one or more heteroatom functional groups containing atoms such as O, N, Si, and/or a halogen. Grignard reagents are available commercially or can be synthesized using known methods. Commercial sources include American Elements Company, Sigma-Aldrich, and many other suppliers.

In some embodiments, the alkylating agent is a diorganozinc reagent. The diorganozinc reagent can donate two alkyl groups to tin, so the amount of diorganozinc reagent is adjusted for the difference in molar equivalents. Specifically, the diorganozinc reagent may be R_2Zn. R may be an alkyl or cycloalkyl with between 1 and 31 carbon atoms. The R group can be specified more fully as above with respect to the R moiety of the product compositions, and the discussion above for the R group associated with the product monoalkyl tin compounds is considered part of the present discussion as if reproduced here. For example, the alkyl or cycloalkyl may be branched and may have one or more heteroatom functional groups containing atoms such as O, N, Si, and/or

a halogen. Dicycloheptyl zinc ($(C_7H_{13})_2Zn$) reactant is exemplified below. Diorganozinc compounds are available commercially or can be synthesized using known techniques. Commercial sources include, for example, Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Rieke Metals (Nebraska, USA) and Triveni Chemicals (India). The reactant in the examples was synthesized.

In further embodiments the alkylating agent is a mono-organozinc amide ($RZnNR'_2$). R may be an alkyl or cycloalkyl generally having between 1 and 30 carbon atoms. The R group can be specified more fully as above with respect to the R moiety of the product compositions, and the discussion above for the R group associated with the product monoalkyl tin compounds is considered part of the present discussion as if reproduced here. For example, the alkyl or cycloalkyl may be branched and may have one or more carbon atoms substituted with one or more heteroatom functional groups containing atoms such as O, N, Si, and/or a halogen. In some embodiments, R' is an alkyl or cycloalkyl group, which can be substituted with a hetero-atom. In some embodiments, R' may have between 1 and 8 carbon atoms, in some embodiments between 1 and 5 carbon atoms, and in additional embodiments between 1 and 3 carbon atoms. R' may be methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, iso-butyl, t-butyl, or t-amyl groups. The mono-organozinc amides can be synthesized, for example, from an alkyl zinc halide (RZnX, X = I, Br, Cl) and lithium amide ($LiNR'_2$), which are commercially available reagents from Sigma-Aldrich.

The monoalkyl tin triamides produced using the methods described above or other methods not explicitly described herein can be further purified using fractional distillation. To reduce the temperature of the distillation process, the pressure can be reduced, for example, to a pressure from about 0.01 Torr to about 10 Torr, in further embodiments from about 0.05 Torr to about 5 Torr, and in further embodiments from about 0.1 Torr to about 2 Torr. A suitable fractional distillation column can be used with a volume suitable for the process, and these are commercially available. The temperature can be controlled in the vessel holding the material to be purified and along the column to achieve the desired separation. The thermal conditions for one embodiment is presented in Example 8 below, and these conditions can be readily generalized for other compositions based on the teachings herein. If the dialkyl tin triamide contaminants have a higher boiling point than

Entegris, EX1004, p. 1229

the monoalkyl tin triamides, the monoalkyl tin triamides can be separated away during the distillation process. Fractions can be taken with volumes of liquid removed during stages of the fractional distillation, but Example 8 demonstrates good separation with reasonable yield free from detectable contaminants. If the dialkyl tin triamide contaminants have a lower boiling point than the monoalkyl tin triamides, the dialkyl tin triamides can be separated away by collecting and discarding an initial fraction during the distillation process.

Monoalkyl tin trialkoxides can be produced by reacting the corresponding monoalkyl tin triamide with an alcohol in a non-aqueous solvent and a base. The low polyalkyl tin contaminants in the monoalkyl tin triamides using the processing described herein can be carried forward into the product monoalkyl tin trialkoxides, so that the product monoalkyl tin trialkoxides have low dialkyl tin contaminants essentially at the mole percentages described above. Suitable organic solvents include, for example, an alkane (such as pentane or hexane), an aromatic hydrocarbon (such as toluene), ether (such as diethyl ether, $C_2H_5OC_2H_5$), or mixtures thereof. The alcohol is selected to provide the desired alkoxide group such that an alcohol ROH introduces the -OR group as the ligand attached to tin. A list of suitable R groups is provided above and correspondingly relate to the alcohol. Examples are provided below with t-amyl alcohol, but other alcohols can be similarly used to provide the desired -OR alkoxide ligand. The alcohol can be provided roughly in a stoichiometric amount. Since the alcohol is used to replace three amide groups, three mole equivalents of alcohol would be a stoichiometric amount. In general, the amount of alcohol can be at least about -5% stoichiometric equivalents and in further embodiments at least about a stoichiometric equivalent, and a large excess of alcohol can be used. Example 5 is performed with +3.33 % over the stoichiometric equivalent of alcohol, i.e., 3.1 moles alcohol per mole of mono-alkyl tin triamide. To facilitate purification of the product alkyl tin trialkoxide, a tetradentate chelating agent can be added to coordinate with unreacted species to form complexes that do not vaporize during distillation. For example, tri(2-aminoethyl)amine (TREN), triethylenetetraamine (trien), or other tertadentate non-planar coordination ligands can be used to complex with the unreacted species to facilitate purification. The coordination ligand can be added at a selected time

Entegris, EX1004, p. 1230

from the start of the reaction to any time prior to performing the distillation, in an amount from about 0.5 mole% to about 15 mole% and in further embodiments from about 1.0 mole% to about 10 mole% relative to the tin molar quantity. A person of ordinary skill in the art will recognize that additional ranges of reactant amounts within the explicit ranges above are contemplated and are within the present disclosure. If desired, a fractional distillation can be performed to further purify the monoalkyl tin trialkoxides from polyalkyl contaminants.

While the monoalkyl tin triamide with low polyalkyl contaminants can be used effectively to form derivatives with correspondingly low polyalkyl contaminants, the synthesis of a monoalkyl triamido tin from the monoalkyl tin triamide can be used to form a low contaminant product even if the monoalkyl tin triamide does not have a low contaminant level, which is due to the formation of crystals of the monoalkyl triamido tin that evidently can exclude the polyalkyl contaminants. Thus, the synthesis of the monoalkyl triamido tin provides a supplemental or an alternative pathway to form compositions with low dialkyl tin contaminants. Therefore, in some embodiments, monoalkyl tin triamides with higher than desired contaminants, such as from commercial sources or reaction pathways with higher contaminant levels, can be used while still obtaining product compositions with low dialkyl tin contaminants. The monoalkyl triamido tin compounds can be used to form monoalkyl tin trialkoxide compositions with low dialkyl tin contaminants.

The reaction involves the addition of N-alkylamide, such as N-methylacetamide ($CH_3CONHCH_3$), to the monoalkyl tin triamide. In general, the N-alkylamide reactant can be written as R^aCONHR^b, where R^a and R^b are independently hydrocarbon groups with 1 to 10 carbon atoms, such as methyl groups, ethyl groups, propyl groups, isopropyl groups, or the like. The crystal structure of the product compound has been determined, and the structure is presented in the Examples below. In summary, the amide groups in the product are bound to the tin at the nitrogen atom to form the corresponding ligand structure.

To control heat production and progress of reaction, the N-alkylamide reactant can be added gradually, such as over at least about 2 minutes. The monoalkyl tin triamide can be

Entegris, EX1004, p. 1231

dissolved in an organic solvent at a concentration from about 0.1M to about 8M and in further embodiments from about 0.2M to about 6M. Suitable organic solvents include, for example, an alkane (such as pentane or hexane), an aromatic hydrocarbon (such as toluene), ether (such as diethyl ether, $C_2H_5OC_2H_5$), or mixtures thereof. The reaction is exothermic, and heat generally does not need to be added. The reaction product can form crystals, and the reaction can be continued generally from about 20 minutes to 24 hours. After completion of the reaction, the solvent can be removed to collect the crystals of the product. The crystals can be washed and dried. The dialkyl tin compounds are observed to be excluded from the product crystal. A person of ordinary skill in the art will recognize that additional ranges of reactant concentrations, addition times, and reaction times within the explicit ranges above are contemplated and are within the present disclosure.

For the processing of radiation sensitive resist compositions, it can be desirable to react the monoalkyl triamido tin to form monoalkyl tin trialkoxide compounds. An alkali alkoxide can be used to replace the triamido ligands with alkoxide ligands through reaction in an organic slurry. As the monoalkyl tin trialkoxide compound forms, it dissolves in the organic solvent in a concentration from about 0.01M to 2M and in further embodiments from about 0.04M to about 1M. The alkali alkoxide compound can be written as ZOR', where Z is an alkali atom, such as K, Na, or Li, and -OR' is the alkoxide group that provides the corresponding R' group for the $RSn(OR')_3$ product composition. Some alkali alkoxides are available commercially, for example, from Sigma-Aldrich, and these compounds are highly hygroscopic, so they can be isolated from air. Suitable organic solvents include, for example, an alkane (such as pentane or hexane), an aromatic hydrocarbon (such as toluene), ether (such as diethyl ether, $C_2H_5OC_2H_5$), or mixtures thereof. The alkali alkoxide can be provided in at least a stoichiometric amount, which corresponds to three alkoxide groups per tin atom. The reaction can be carried out for from about 15 minutes to about 48 hrs. The product liquid can be distilled to purify the product. A person of ordinary skill in the art will realize that additional ranges of concentration and time within the explicit ranges above are contemplated and are within the scope of the present disclosure.

Entegris, EX1004, p. 1232

EXAMPLES

Example 1: Synthesis of t-BuSn(NMe_2)$_3$

This example is directed to the synthesis of the tin compound with a t-butyl group bonded to the tin replacing an N-methyl amide group.

A 5 L 3-neck round bottom flask was charged with Sn(NMe_2)$_4$ (827.5 g, 2805 mmol, Sigma) in an argon-filled glovebox. Anhydrous ether (2000 mL) was added to the flask. A quantity of t-BuMgCl (1500 mL, 2.06 M (freshly titrated), 3090 mmol) was added to a separate 2 L 2-neck round bottom flask. The flasks were stopped and attached to a Schlenk line. The Sn(NMe_2)$_4$ solution was transferred to a 5 L jacketed reactor and stirred at 240 RPM. An automated syringe pump was used to deliver the t-BuMgCl solution to the 5 L jacketed reactor at a rate of 50 ml min^{-1}. The temperature of the mixture in the jacketed reactor was maintained at 20°C. After complete addition of the t-BuMgCl solution, the reaction was stirred overnight. The resulting mixture was transferred through at 10 L filter reactor into a 5 L 3-neck round bottom flask equipped with a stir bar. The 5 L jacketed reactor and the solids in the filter reactor were rinsed with pentane (2 x 1 L). The washings were collected in the 5 L 3-neck round bottom flask equipped with a stir bar and the volatiles were removed under vacuum. After the volatiles were removed, a light yellow oily suspension corresponding to the crude product was observed. The flask was taken into a glovebox and the crude product was filtered through a course porosity fritted funnel. The filtrate was transferred into a 2 L 2-neck round bottom flask equipped with a stir bar, which was stoppered and transferred to a Schlenk line. The crude product was purified by short-path vacuum distillation into a 1 L receiving flask (500 mTorr, 65°C - 75°C) to give 323 - 604 g, 37 - 70 % of a colorless oil identified as t-BuSn(NMe_2)$_3$. Proton NMR (Fig. 1) and ^{119}Sn NMR (Fig. 2) were performed to characterize the product with the following peaks observed: ^{1}H NMR (C_6D_6, MHz): 2.84 (s, 18H, -NCH_3), 1.24 (s, 9H, H_3CC-); ^{119}Sn NMR (C_6D_6, 186.4 MHz: -85.69. Quantitative proton NMR and tin NMR were performed to evaluate the purity of the product based on a standard. qNMR:

Entegris, EX1004, p. 1233

^{1}H, standard 1, 3, 5-trimethoxybenzene, purity 94.5(3) mole% (94.5±0.3 mole%) monoalkyl tin; ^{119}Sn, standard $MeSnPh_3$, purity 93.5(2) mole% monoalkyl tin.

^{119}Sn qNMR on trace impurities:

Impurity	$I_{impurity} / I_{t\text{-}BuSn(NMe2)3}$	***% impurity / tBuSn(NMe2)3 (mol mol-1)***
$tBu_2Sn(NMe_2)_2$	2.2×10^{-2}	2.6(1)
$Sn(NMe_2)_4$	3×10^{-3}	0.1(1)*

*value calculated from extrapolation from calibration curve.

Example 2: Synthesis of $CySn(NMe_2)_3$ (Cy = cyclohexyl)

This example is directed to the synthesis of the tin compound with a cyclohexyl group from a Zn reagent replacing an N-methyl amide group of $Sn(NMe_2)_4$.

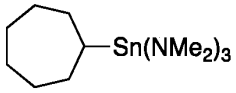
A 250 mL 3-neck round bottom flask (RBF) was charged with $Sn(NMe_2)_4$ (5.61g, 19.0 mmol, Sigma) in an argon-filled glovebox. Anhydrous ether (150 mL) was added to the flask. Separately, a 100 mL RBF was charged w/$LiNMe_2$ (0.97 g, 19.0 mmol, Sigma) and anhydrous ether (20 mL). CyZnBr (Cy = cyclohexyl, 48.5 mL, 0.392M, 19.0 mmol, Sigma]) was added slowly to this flask to produce $CyZnNMe_2$. The CyZnBr was added slowly to control the reaction temperature because the reaction is exothermic. A dropping funnel and reflux condenser were attached under an active argon purge to the 3-neck 250 mL RBF on the Schlenk line. The $CyZnNMe_2$ solution was added to the dropping funnel and dispensed dropwise with stirring while the 250 mL RBF was covered with aluminum foil to keep out light. After complete addition, the reaction was stirred overnight and the solvent removed in vacuo to give a pale orange oil with a precipitate. The oil was purified by vacuum distillation (58-62 °C, 150 mtorr). The resulting product was 4.38g (69% yield) of a colorless oil identified as $CySn(NMe_2)_3$. Proton NMR (Fig.

Entegris, EX1004, p. 1234

3) and ^{119}Sn NMR (Fig. 4) characterize the product with the following peaks observed: ^{1}H NMR (C_6D_6, 500 MHz): 2.85 (s, 18H, -NC*H*$_3$), 1.86 (m, 3H, -Cy*H*), 1.69 (m, 2H, -Cy*H*), 1.53 (m, 3H, -Cy*H*), 1.24 (m, 3H, -Cy*H*); ^{119}Sn NMR (C_6D_6, 186.4 MHz): -73.77.

Example 3. Synthesis of (CyHp)Sn(NMe$_2$)$_3$ (CyHp = cycloheptyl)

This example is directed to the synthesis of a tin triamide with a cycloheptyl group, as shown in the following formula. In this synthesis, a cycloheptyl group from the zinc reagent (CyHp)$_2$Zn replaces an N-methyl amide group of Sn(NMe$_2$)$_4$.

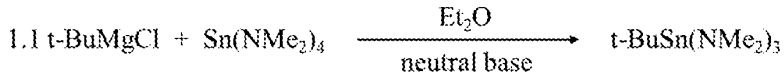


A 250 mL 3-neck round bottom flask (RBF) was charged with Sn(NMe$_2$)$_4$ (6.49 g, 22.0 mmol, Sigma) in an argon-filled glovebox. Anhydrous ether (150 mL) was added. A dropping funnel and reflux condenser were attached under an active argon purge to the 3-neck 250 mL RBF on a Schlenk line. Separately prepared (CyHp)$_2$Zn (0.351M, 31.3 mL, 11.0 mmol) was synthesized as follows: 2 CyHpMgBr + Zn(OCH$_3$)$_2$. The (CyHp)2Zn solution was added to the dropping funnel under active argon purge and then dispensed dropwise with stirring while the 250-mL RBF was covered with aluminum foil to keep out light. After complete addition, the reaction was stirred overnight. The solvent was then removed in vacuo. The reaction flask was taken into a glovebox and hexane was added. The solution was filtered over Celite® and the solvent removed in vacuo to give a colorless oil with precipitate. The oil was purified by vacuum distillation (82-86 °C, 180 mtorr). The resulting product was 4.01g (52% yield) of a colorless oil identified as (CyHp)Sn(NMe$_2$)$_3$. Proton NMR (Fig. 5) and ^{119}Sn NMR (Fig. 6) were performed to characterize the product with the following peaks observed: ^{1}H NMR (C_6D_6, 500 MHz): 2.84 (s, 18H, -NC*H*$_3$), 2.01 (m, 2H, -CyHp*H*), 1.82 (m, 1H, -CyHp*H*), 1.69 – 1.23 (m, 10H, -CyHp*H*); ^{119}Sn NMR (C_6D_6, 186.4 MHz): -66.93.

Entegris, EX1004, p. 1235

Example 4. Preparation of t-BuSn(NMe$_2$)$_3$ with added base

This example demonstrates the synthesis of the tin composition via reaction of a Grignard reagent with Sn(NMe$_2$)$_4$ in the presence of a base.



A 5-L, 3-neck RBF was charged with Sn(NMe$_2$)$_4$ (539.0 g, 1.827 mols, Sigma) in an argon-filled glovebox. Approximately 3 L of anhydrous diethyl ether and pyridine (289.1 g, 3.66 mols) were added to the flask. The flask was stoppered with glass stoppers on two of the necks and a vacuum adapter was attached to the third. Separately, a 2-L, 2-neck RBF was charged with 1 L of t-BuMgCl (Grignard reagent) as measured with a volumetric flask (2.01M (titrated), 2.01 mols, Sigma). On an argon-filled Schlenk line, a 5-L jacketed Chemglass™ reactor was prepped for a high vacuum and heat reaction. The reactor was backfilled with argon, and the jacket around the reactor vessel was then cooled to -30 °C.

The contents of the 5-L, 3-neck RBF were transferred to the Chemglass™ reactor through polyethylene (PE) tubing under positive argon pressure. Stirring was commenced with an overhead stirrer, and the temperature of the reaction was allowed to cool to -15 °C. On the Schlenk line, the Grignard reagent was added through polyethylene (PE) tubing with positive argon pressure over the course of 20 - 30 minutes, while the internal reaction temperature was maintained below 5°C. A dark orange color and precipitate developed. After complete addition, the reaction was stirred overnight and allowed to come to room temperature while keeping the reaction shielded from light with aluminum foil.

After overnight reaction, the reaction color was light yellow. The solvent was removed in vacuo with the aid of a heating jacket at 30 – 35 °C. After removal of the solvent, anhydrous pentane (~ 2.5 L) was added to the reactor via polyethylene tubing under positive argon pressure

Entegris, EX1004, p. 1236

and the solids mixed thoroughly with the overhead stirrer. The reaction products dispersed in the pentane were transferred via polyethylene tubing to a 10-L filter reactor with positive argon pressure. The reaction products were filtered and then transferred through polyethylene tubing into a 3-L RBF. The pentane solvent was removed in vacuo from the resultant light-yellow filtrate to leave a yellow oil. The oil was transferred to a 1-L Schlenk flask and vacuum distilled with a shortpath distillation head (50-52 °C, 300 mtorr), yielding 349.9 g (62%) of a colorless oil. Figs. 7 (^{1}H NMR) and 8 (^{119}Sn NMR) are analogous to Figs. 1 and 2 and show the product consists of monoalkyl species in equilibrium with $Sn(NMe_2)_4$. Quantitative proton NMR and tin NMR were performed with a selected standard to evaluate the purity of the product. qNMR: ^{1}H, standard 1, 3, 5 – trimethoxybenzene, purity 89.9(7) mole% monoalkyl tin; ^{119}Sn, standard $MeSnPh_3$, purity 93.6(4) mole% monoalkyl tin.

^{119}Sn qNMR on trace impurities:

Impurity	$I_{impurity} / I_{t\text{-}BuSn(NMe2)3}$	***% impurity / $tBuSn(NMe_2)_3$ (mol mol^{-1})***
$tBu_2Sn(NMe_2)_2$	2×10^{-3}	0.1(1)*
$Sn(NMe_2)_4$	2.4×10^{-2}	2.3(1)

*value calculated from extrapolation of calibration curve

Example 5. Preparation of high-purity monoalkyl alkoxide $t\text{-}BuSn(OtAm)_3$ from $t\text{-}BuSn(NMe_2)_3$

This example demonstrates the synthesis of monoalkyl tin trialkoxide from the corresponding monoalkyl tin triamide according to the following reaction.

$$t\text{-}BuSn(NMe_2)_3 + 3.1\ C_5H_{11}OH \xrightarrow[2.5\%\ TREN\ (H_2N(CH_2)_2)_3N]{pentane} t\text{-}BuSn(OC_5H_{11})_3 + 3\ HNMe_2$$

t-amyl alcohol

In a glovebox, a 2-L, 2-neck RBF was charged with ~ 500-mL pentane and $t\text{-}BuSn(NMe_2)_3$ (329.4g, 1.07 mol) from Example 4. The flask was tared on a balance, and tris(2-aminoethyl)amine

Entegris, EX1004, p. 1237

(3.91 g, 26.7 mmol) was added via syringe directly into the reaction mixture. The amine complexes and removes tin tetrakisamide during reaction and purification. If it is not necessary to remove tin tetrakisamide from the system, the product of Example 1 may be used to synthesize additional monoalkyl tin products. the reaction sequence may be continued with the material synthesized according to Example 1. A magnetic stir bar was added, and the reaction was then sealed and brought to a Schlenk line. The flask was cooled in a dry ice/isopropanol bath. Separately, a 1-L Schlenk flask was charged with 2-methyl-2-butanol (292.2g, 3.315 mols) and a small amount of pentane and then attached to the Schlenk line. The alcohol/pentane solution in the Schlenk flask was transferred via cannula to the reaction flask with an outlet purge to a mineral oil bubbler connected in line to an acid trap solution for the off-gassed NMe_2H. After complete addition of the alcohol, the reaction was allowed to come to room temperature and stirred for 1 hour. After 1 hour of reaction, the solvent was removed *in vacuo,* and the product was vacuum distilled (95-97 °C, 500 mtorr) to yield 435 g (93%) of a colorless oil. Figs. 9 (^{1}H NMR) and 10 (^{119}Sn NMR) show NMR spectra for the final product t-BuSn(Ot-Am)$_3$ with the following peaks observed: ^{1}H NMR (C_6D_6, 500 MHz): 1.61 (m, 6H, -OC(CH$_3$)$_2$CH$_2$), 1.37 (m, 18H, -OC(CH$_3$)$_2$), 1.28 (s, 9H, -C(CH$_3$)$_3$), 1.01 (m, 9H, -OC(CH$_3$)$_2$CH$_2$CH^3); ^{119}Sn NMR (C_6D_6, 186.4 MHz): -240.70. Quantitative proton NMR was performed to evaluate the purity level of the product. qNMR: ^{1}H, standard 1, 3, 5 – trimethoxybenzene, purity 97.7(3)%; ^{119}Sn, standard MeSnPh$_3$, 99(1) mole% monoalkyl tin.

Example 6. Preparation of t-butyltris(N-methylacetamido)tin(IV)

This example demonstrates the synthesis of monoalkyl triamido tin compositions by the reaction of t-BuSn(NMe$_2$)$_3$ with N-methylacetamide.

$$\text{t-BuSn(NMe}_2\text{)}_3 + 3\ \text{CH}_3\text{NHCOCH}_3 \xrightarrow[\text{room temperature}]{\text{toluene}} \underset{\text{solid, 80\% yield}}{\text{t-BuSn(CH}_3\text{NHCOCH}_3\text{)}_3} + 3\ \text{HNMe}_2$$

Entegris, EX1004, p. 1238

In a glovebox, a 250-mL Schlenk round bottom flask was charged with t-BuSn(NMe_2)$_3$ containing 1% t-$Bu_2Sn(NMe_2)_2$ (40.13g, 130 mmol). t-BuSn(NMe_2)$_3$ was synthesized by Example 1 or Example 4. Fifty milliliters of toluene were added to the round bottom flask, which was followed by slow addition of N-methylacetamide (28.6g, 391 mmol, Sigma) to control heat production. An additional 30 mL of toluene was used to wash all the N-methylacetamide into the reaction flask. The flask was sealed with a ground glass stopper and transferred to the Schlenk line. Over a period of several hours, large crystals precipitated from solution. The toluene was removed via cannula under an active argon purge. White crystals were harvested and rinsed twice with 100 mL pentane using cannula addition and subsequent removal. They were dried in vacuo yielding 40.6 g (80%) of t-butyltris(N-methylacetamido)tin(IV). Fig. 11 shows the crystal structure of the solid determined by X-ray diffraction. As shown in Fig. 12, the proton NMR spectrum produces the following peaks: ^{1}H NMR (C_6D_6, 500 MHz): 2.52 (s, 9H, -NC*H*$_3$), 2.01 (m, 2H, -CyHp*H*), 1.74 (s, 9H, -(*H*$_3$C)$_3$CSn), 1.69 (s, 9H, -C*H*$_3$CO). As shown in Fig. 13, a tin NMR spectrum results in the following peaks: ^{119}Sn NMR (C_6D_6, 186.4 MHz): -346.5.

Example 7. Synthesis of t-BuSn(Ot-Am)$_3$

This example demonstrates the synthesis of t-BuSn(Ot-Am)$_3$ from the t-butyltris(N-methylacetamido)tin(IV) product of Example 6.

In a glovebox with argon atmosphere, a 3-L round bottom flask was charged with t-butyltris(N-methylacetamido)tin(IV) (100 g, 255 mmol) from Example 6 followed by addition of NaOtAm (98 g, 890 mmol, Sigma). The mixture was slurried in 1.5 L of pentane using a magnetic stirrer and 2.5-inch long egg-shaped stir bar. The slurry thickened and turned a milky-white color after 30-60 minutes. Stirring was continued for approximately 16 h. The slurry was then filtered through a medium porosity fritted funnel in the glovebox, and the recovered solids were washed twice with 100 mL of pentane. The retained solids formed a very fine cake during filtration, so stirring was occasionally used to facilitate collection.

The filtrate was transferred to a two-neck 2-L flask equipped with a stir bar, and the flask was then sealed with a ground-glass stopper and Schlenk-inlet adapter. The flask was removed from the glovebox and connected to a vacuum line in a fume hood where excess solvent was stripped under vacuum. The crude product was then purified by vacuum distillation and collected in a 100-mL Schlenk storage flask. For the vacuum distillation, the oil bath was set to 150°C. The

Entegris, EX1004, p. 1239

product was distilled at 300 mTorr and a temperature of 98-102°C to yield 74 g (66%) of product. As shown in Fig. 14, a proton NMR spectrum displayed the following shifts: ^{1}H NMR shifts [400 MHz, C_6D_6]: 1.64 (q, 6H, -CH_2), 1.39 (s, 18H, -$C(CH_3)_2$), 1.29 (s, 9H, $(CH_3)_3CSn$), 1.03 (t, 9H, -CCH_3). As shown in Fig. 15, the ^{119}Sn NMR spectrum displayed the following peaks: ^{119}Sn NMR shifts [149.18 MHz, C_6D_6]: -241.9. Quantitative NMR was performed to evaluate the purity following evaluation of a standard. ^{1}H qNMR, standard 1, 3, 5 – trimethoxybenzene, purity 97.3(1) mole % monoalkyl.

^{119}Sn qNMR on trace impurities:

Impurity	$I_{impurity} / I_{t\text{-}BuSn(OtAm)3}$	***% impurity / tBuSn(OtAm)$_3$ (mol mol^{-1})***
$tBu_2Sn(OtAm)_2$	2 x 10^{-3}	0.1(2)
$Sn(OtAm)_4$	(not detected)	0.0(3)

Example 8. Fractional Distillation Purification

This example demonstrates the effectiveness of fractional distillation to purify t-$BuSn(NMe_2)_3$ by its separation from a mixture of t-$Bu_2Sn(NMe_2)_2$ and t-$BuSn(NMe_2)_3$.

In a glovebox, a 3000-mL 3-Neck round bottom flask (RBF) was charged with t-$BuSn(NMe_2)_3$ containing ~3.27% t-$Bu_2Sn(NMe_2)_2$ (total 1420 g, 4.6 mols); the sample was prepared by the method described in Example 1 with a modified t-BuMgCl:$Sn(NMe_2)_4$ ratio. Glass stoppers were placed in two necks of the RBF, and the third was attached to a Schlenk line. Separately, a 5-L Chemglass jacketed reactor was fitted with an overhead stirrer, temperature probe, and two 18-inch distillation columns stacked one atop the other. The distillation columns were filled with Pro-Pak™ (ThermoScientific, 0.24 in^2) high efficiency distillation column packing. A shortpath distillation head with temperature probe was attached to the top of the distillation columns. The top of the shortpath head was then connected to a 3-arm cow joint holding three 500-mL Schlenk bombs. The reactor was evacuated and back filled with argon three times. The t-Bu_2-rich mixture was added to the reactor via large cannula under argon. The jacketed reactor was heated between 110 and 120 °C at reduced pressure (500 mTorr) to initiate distillation. The temperature at the bottom of the distillation column was measured to be 95-100 °C, while the temperature at the top of the column was maintained between 58 and 60 °C. Three fractions were collected, and each was analyzed via ^{119}Sn NMR spectroscopy. Figs. 16-19 are plots of the ^{119}Sn NMR spectra for the pooled sample (Fig. 16) and each of the three fractions (Figs. 17-19 in order).

Entegris, EX1004, p. 1240

All three fractions showed no NMR signals for t-$Bu_2Sn(NMe_2)_2$. Total yield, combining all fractions was 850 g (60 %). ^{119}Sn NMR (C_6D_6, 186.4 MHz): -85.45

The embodiments above are intended to be illustrative and not limiting. Additional embodiments are within the claims. In addition, although the present invention has been described with reference to particular embodiments, those skilled in the art will recognize that changes can be made in form and detail without departing from the spirit and scope of the invention. Any incorporation by reference of documents above is limited such that no subject matter is incorporated that is contrary to the explicit disclosure herein. To the extent that specific structures, compositions and/or processes are described herein with components, elements, ingredients or other partitions, it is to be understood that the disclosure herein covers the specific embodiments, embodiments comprising the specific components, elements, ingredients, other partitions or combinations thereof as well as embodiments consisting essentially of such specific components, ingredients or other partitions or combinations thereof that can include additional features that do not change the fundamental nature of the subject matter, as suggested in the discussion, unless otherwise specifically indicated.

Entegris, EX1004, p. 1241

What is claimed is:

1. 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,

wherein R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and

wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

2. 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. 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. The composition of claim 1 wherein R' comprises a methyl group, ethyl group, isopropyl group, or t-butyl group.

5. The composition of claim 1 wherein R' comprises a t-amyl group.

6. The composition of claim 1 comprising no more than about 1 mole% dialkyltin compounds.

7. A solution comprising the composition of claim 1 and an organic solvent.

8. The solution of claim 7 having a concentration from about 0.005M to about 0.5M and wherein the solvent comprises an alcohol.

Entegris, EX1004, p. 1242

9. 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. The composition of claim 1 wherein the composition comprises a monoalkyl tin triamide.

11. A method to selectively form a monoalkyltin trialkoxide compound with low dialkyl tin contamination, the method comprising,

reacting the composition of claim 10 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 4 mole% dialkyltin compounds relative to the total amount of tin.

12. A composition comprising:

a monoalkyl triamido tin compound represented by the chemical formula $RSn(NR'COR")_3$, wherein R is a hydrocarbyl group with 1-31 carbon atoms, and
wherein R' and R" are independently a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms.

13. The composition of claim 12 wherein R' is a methyl group.

14. The composition of claim 12 wherein R" is a methyl group.

15. The composition of claim 12 wherein R comprises methyl (CH_3-), ethyl (CH_3CH_2-), isopropyl (CH_3CH_3HC-), tert-butyl (($CH_3)_3C$-), tert-amyl ($CH_3CH_3(CH_3CH_2)C$-), sec-butyl ($CH_3(CH_3CH_2)HC$-), neopentyl ($(CH_3)_3CCH_2$-), cyclohexyl, cyclopentyl, cyclobutyl, or cyclopropyl.

16. The composition of claim 12 wherein the composition is crystalline and comprises no more than about 1 mole percent dialkyl tin contaminants.

Entegris, EX1004, p. 1243

ABSTRACT

A pure composition comprises 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 wherein R' is a hydrocarbyl group with 1-10 carbon atoms. Methods are described for the formation of the pure compositions. A solid composition comprises a monoalkyl triamido tin compound represented by the chemical 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 compositions are suitable for the formation of resist compositions suitable for EUV patterning in which the compositions have a high EUV absorption.

Entegris, EX1004, p. 1244

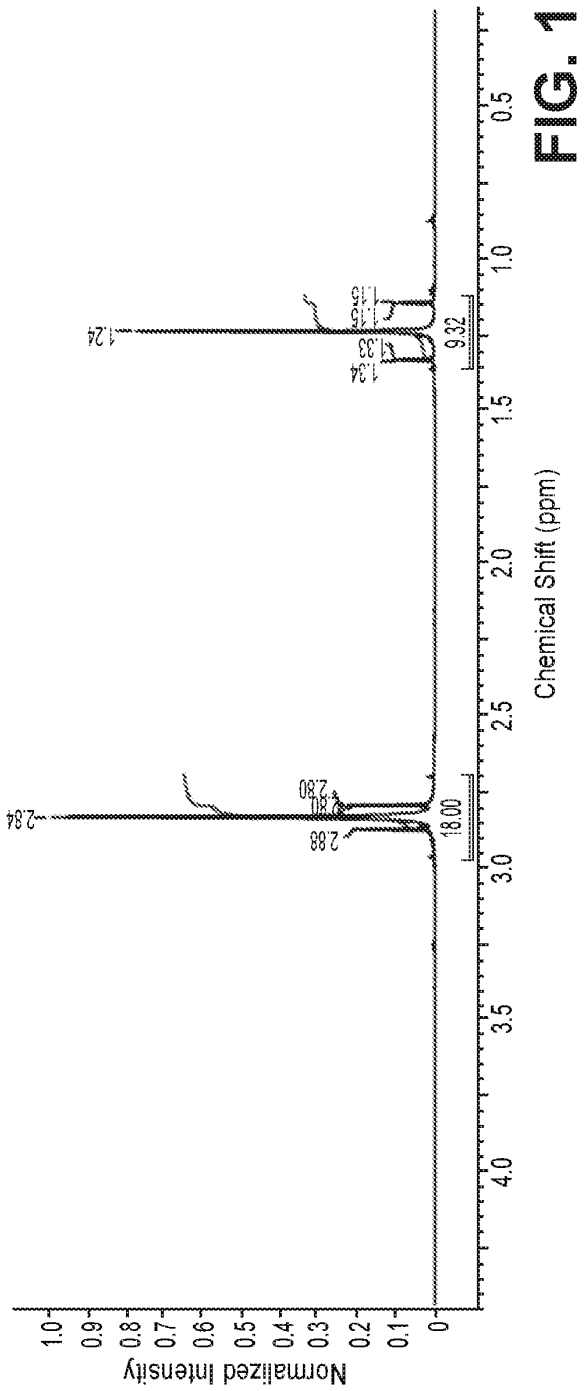

Normalized Intensity
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
Chemical Shift (ppm)
2.84
2.88
2.80
2.80
18.00
1.34
1.33
1.24
9.32

FIG. 1

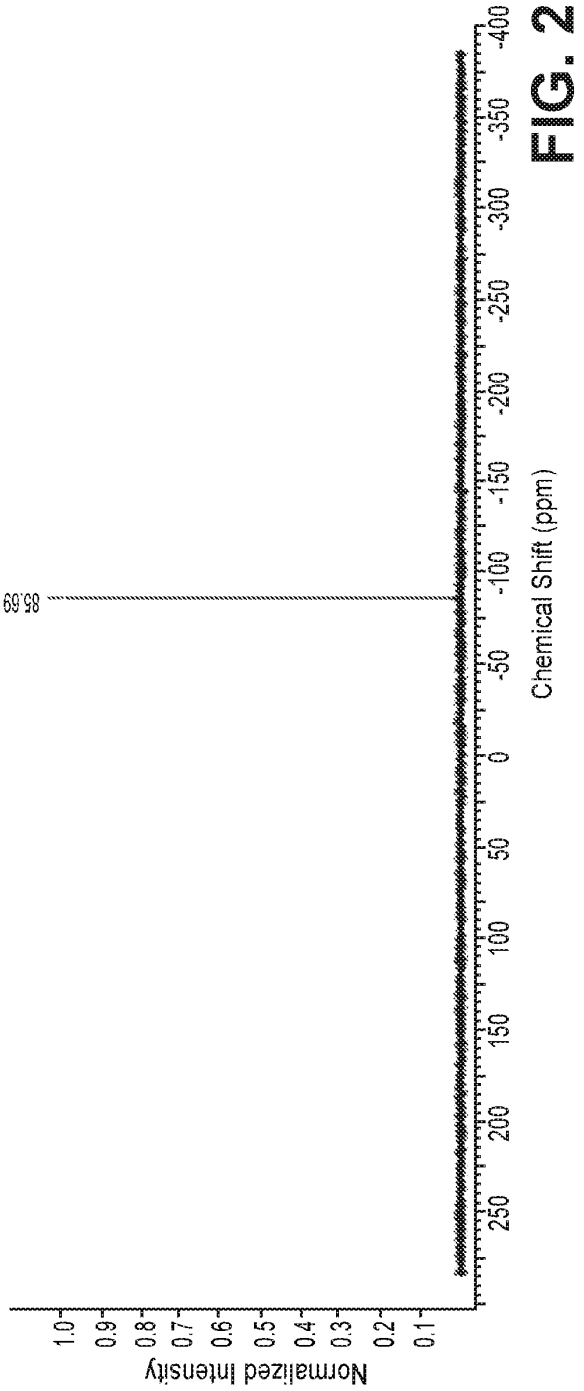

Normalized Intensity
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
250
200
150
100
50
0
-50
-100
-150
-200
-250
-300
-350
-400
Chemical Shift (ppm)
86.69

FIG. 2

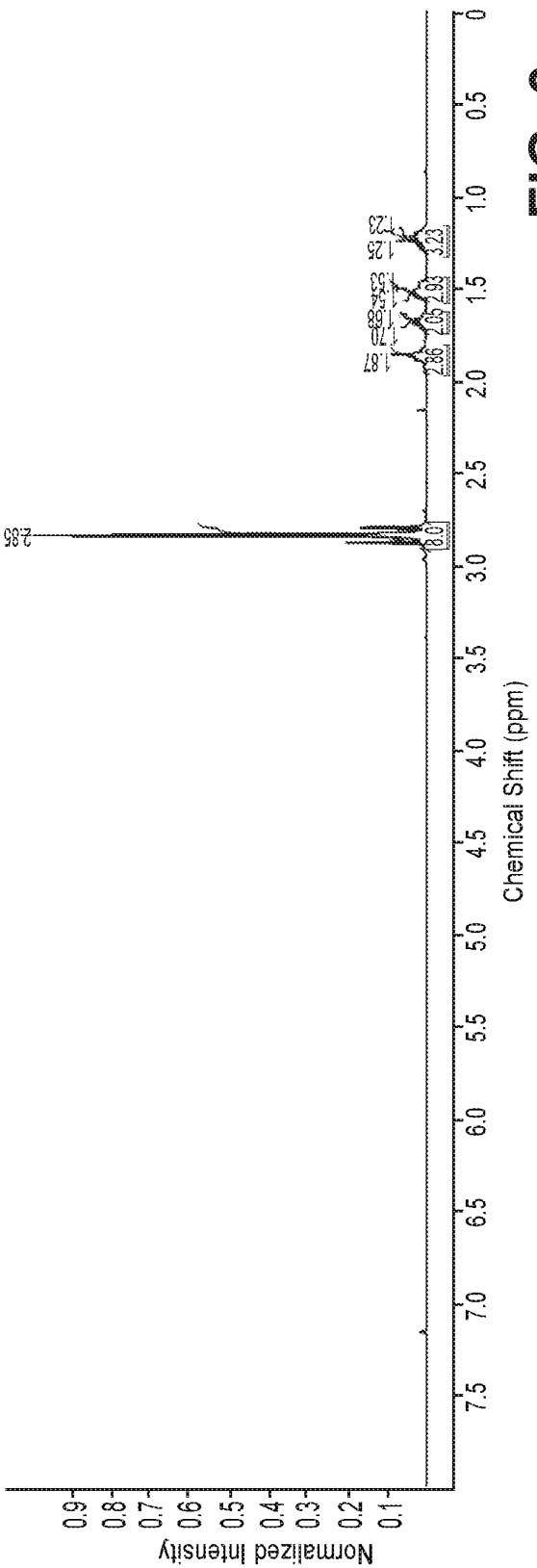

Normalized Intensity
Chemical Shift (ppm)
2.86
8.0
1.87
2.86
2.05
2.93
1.25
3.23

FIG. 3

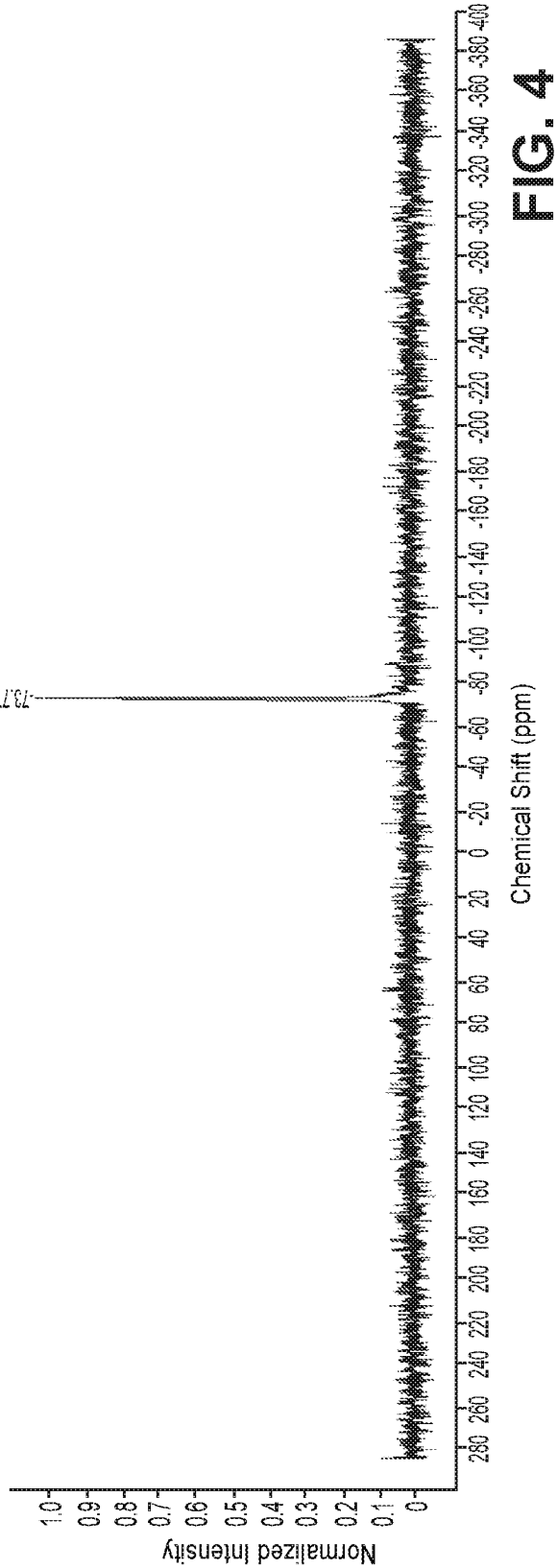

Normalized Intensity
Chemical Shift (ppm)
-73.77

FIG. 4

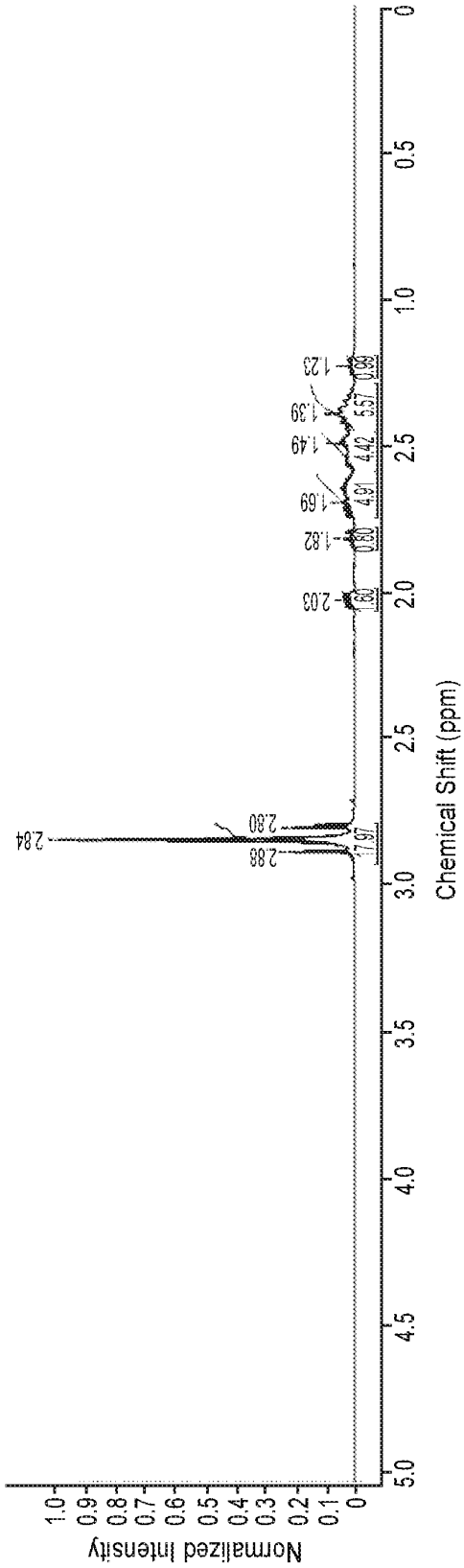

Normalized Intensity
Chemical Shift (ppm)
2.84
2.80
2.88
2.03
1.82
1.69
1.49
1.39
1.23
7.97
1.80
0.80
4.91
4.42
5.57
0.89

FIG. 5

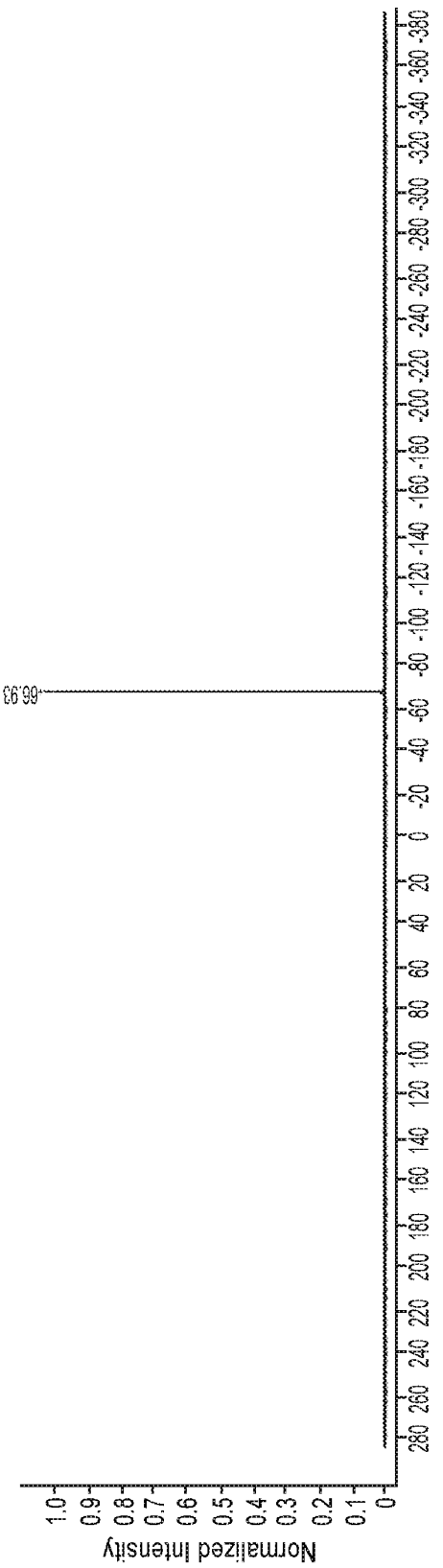

Normalized Intensity
Chemical Shift (ppm)
66.93

FIG. 6

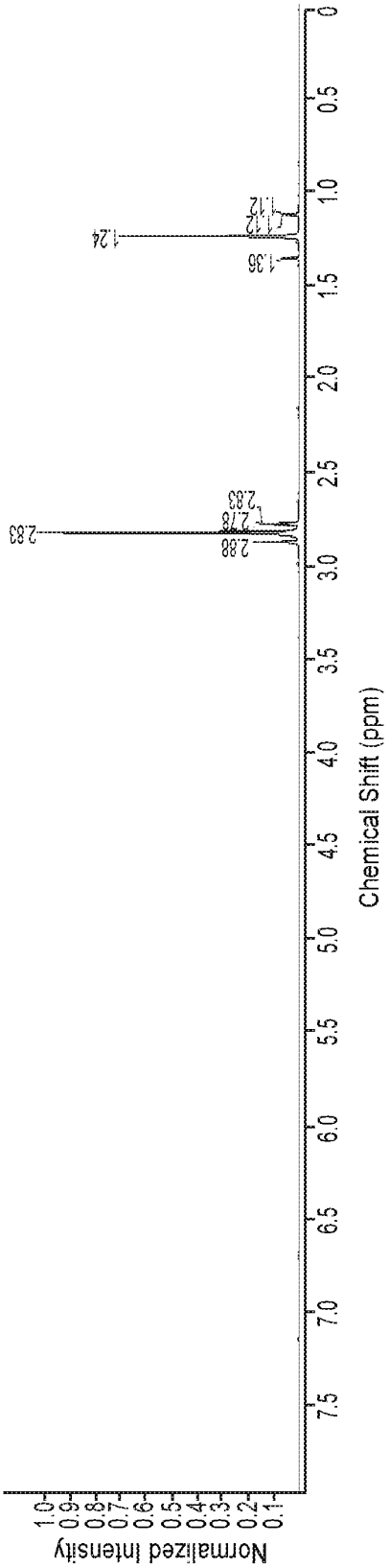

Normalized Intensity
Chemical Shift (ppm)
2.83
2.88
2.78
2.83
1.36
1.24
1.12

FIG. 7

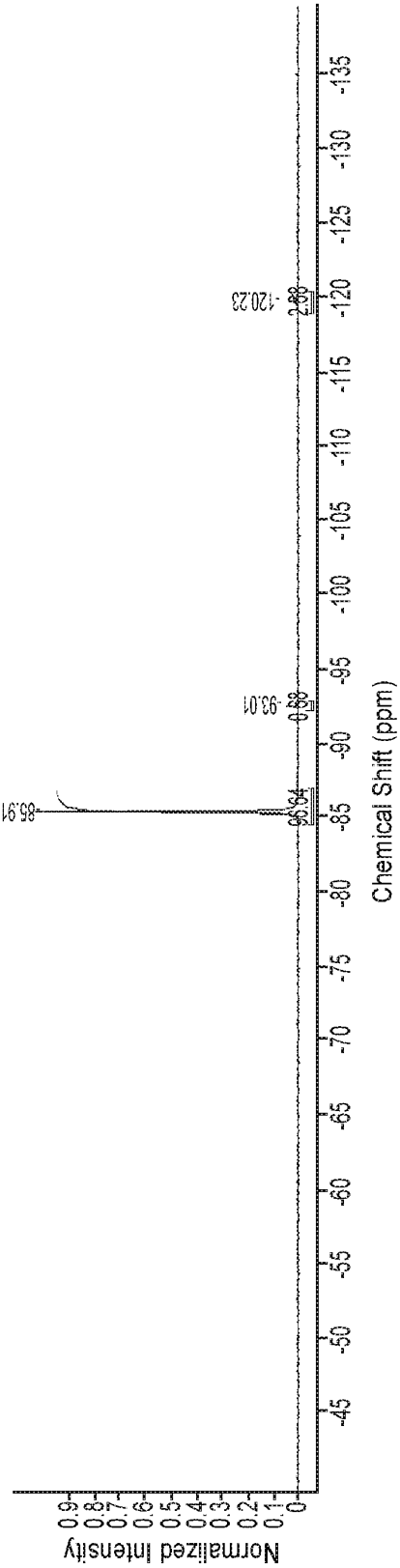

Normalized Intensity
Chemical Shift (ppm)
-85.91
-85.64
-93.01
-93.68
-120.23
-120.68

FIG. 8

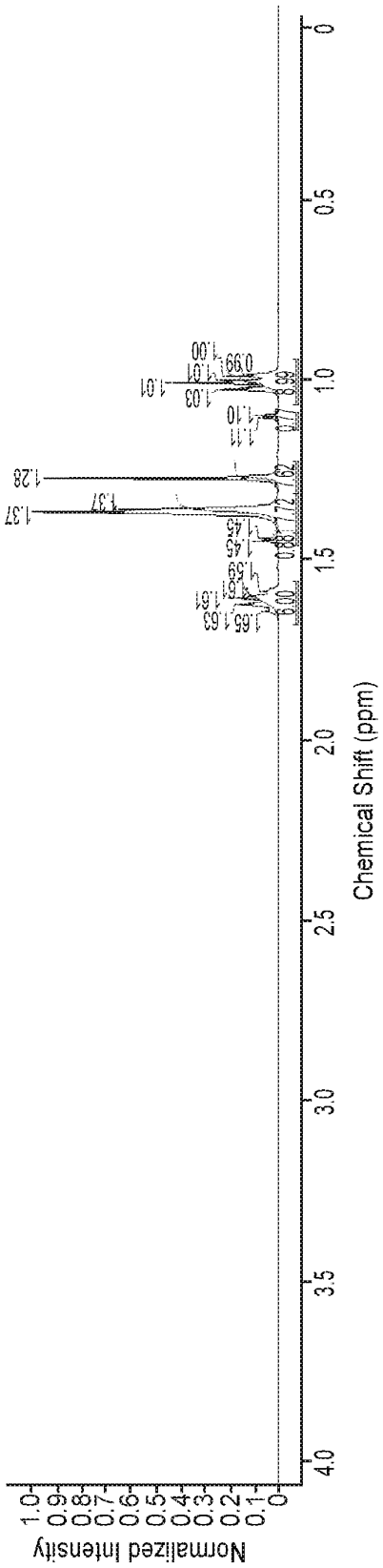

Normalized Intensity
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
Chemical Shift (ppm)
1.28
1.37
1.37
1.11
1.10
1.03
1.01
0.99
1.07
1.00
1.65
1.63
1.61
1.39
1.39
1.45
1.45
6.00

FIG. 9

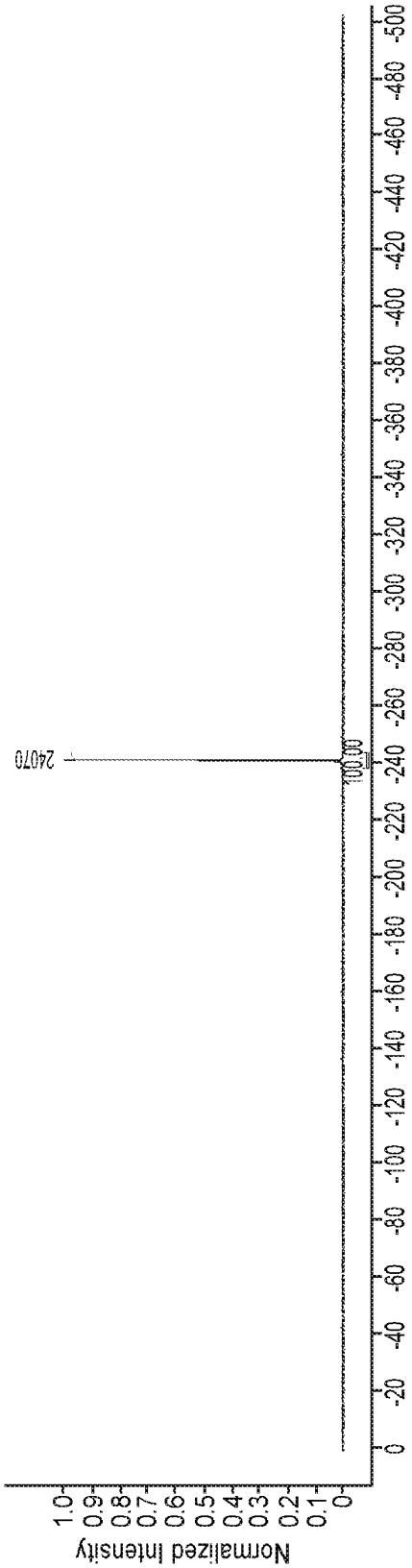

Normalized Intensity
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
-140
-160
-180
-200
-220
-240
-260
-280
-300
-320
-340
-360
-380
-400
-420
-440
-460
-480
-500
Chemical Shift (ppm)
24070
100.00

FIG. 10

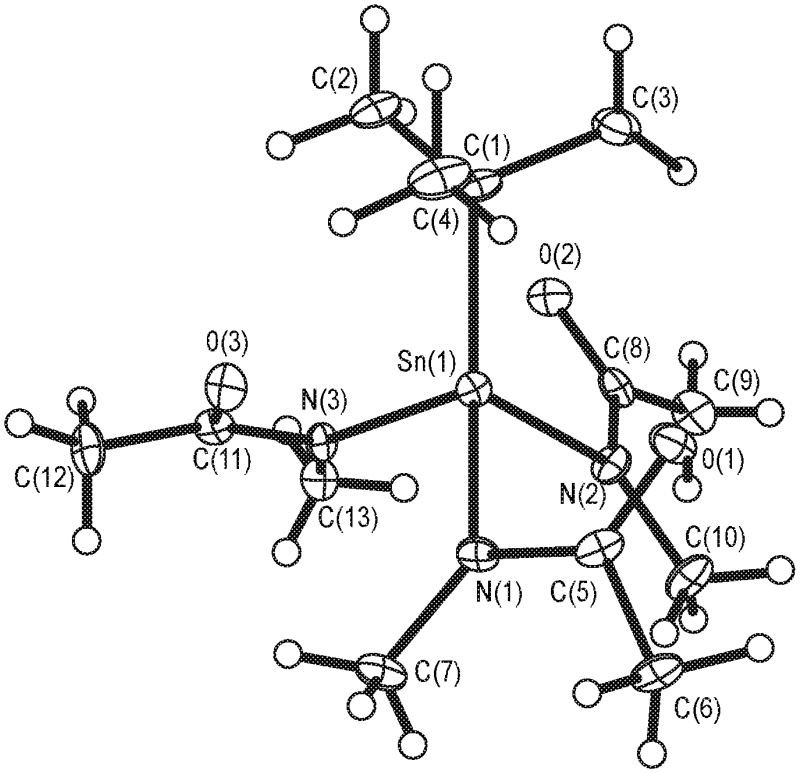


FIG. 11

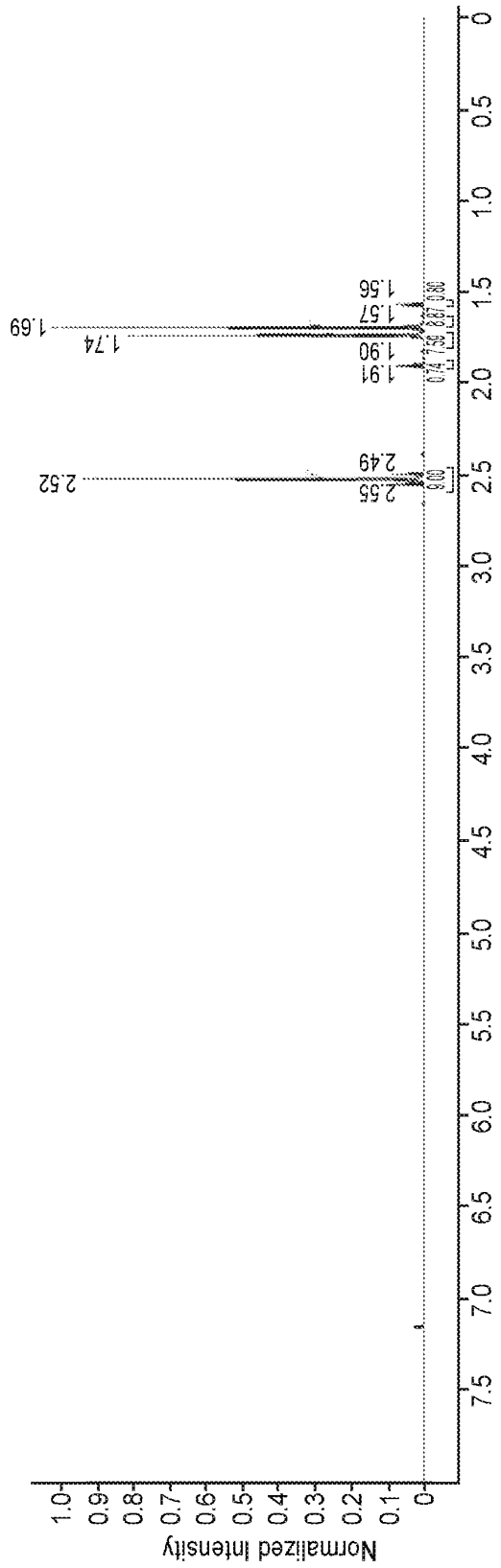

Normalized Intensity
Chemical Shift (ppm)
1.69
1.74
2.52
1.56
1.57
1.90
1.91
2.49
2.55

FIG. 12

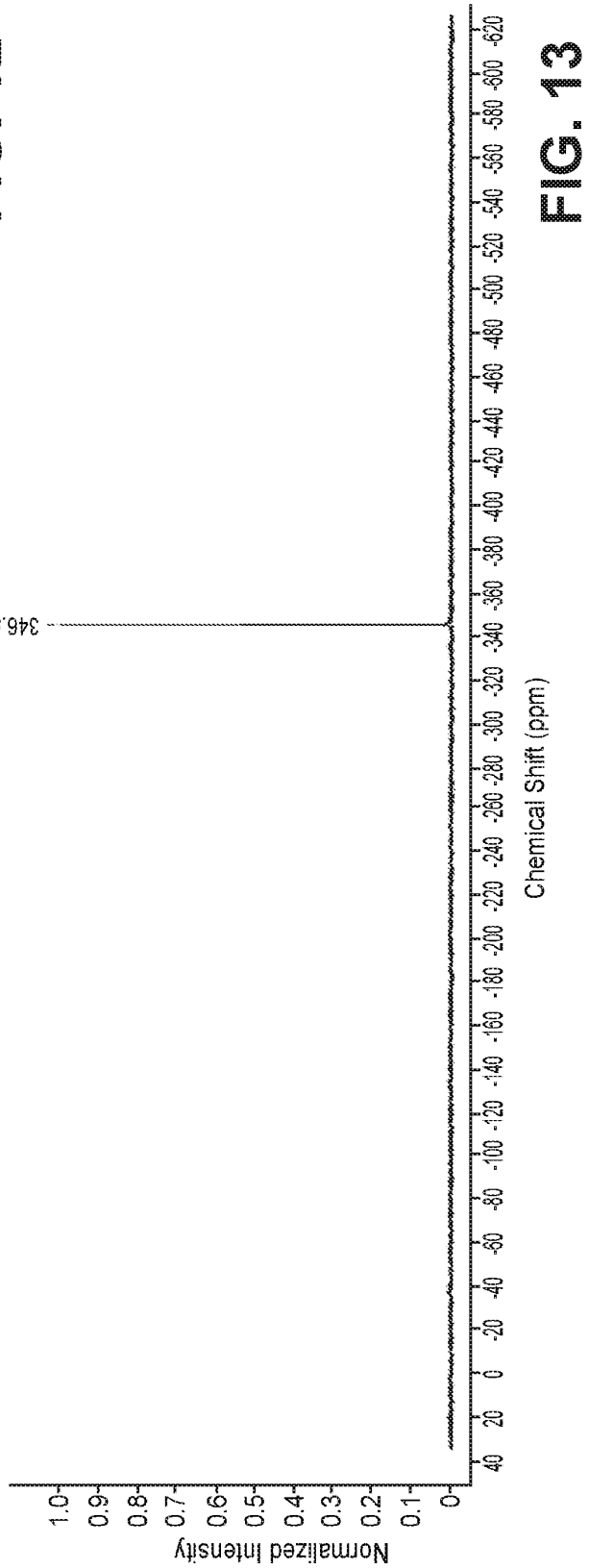

Normalized Intensity
Chemical Shift (ppm)
346.51

FIG. 13

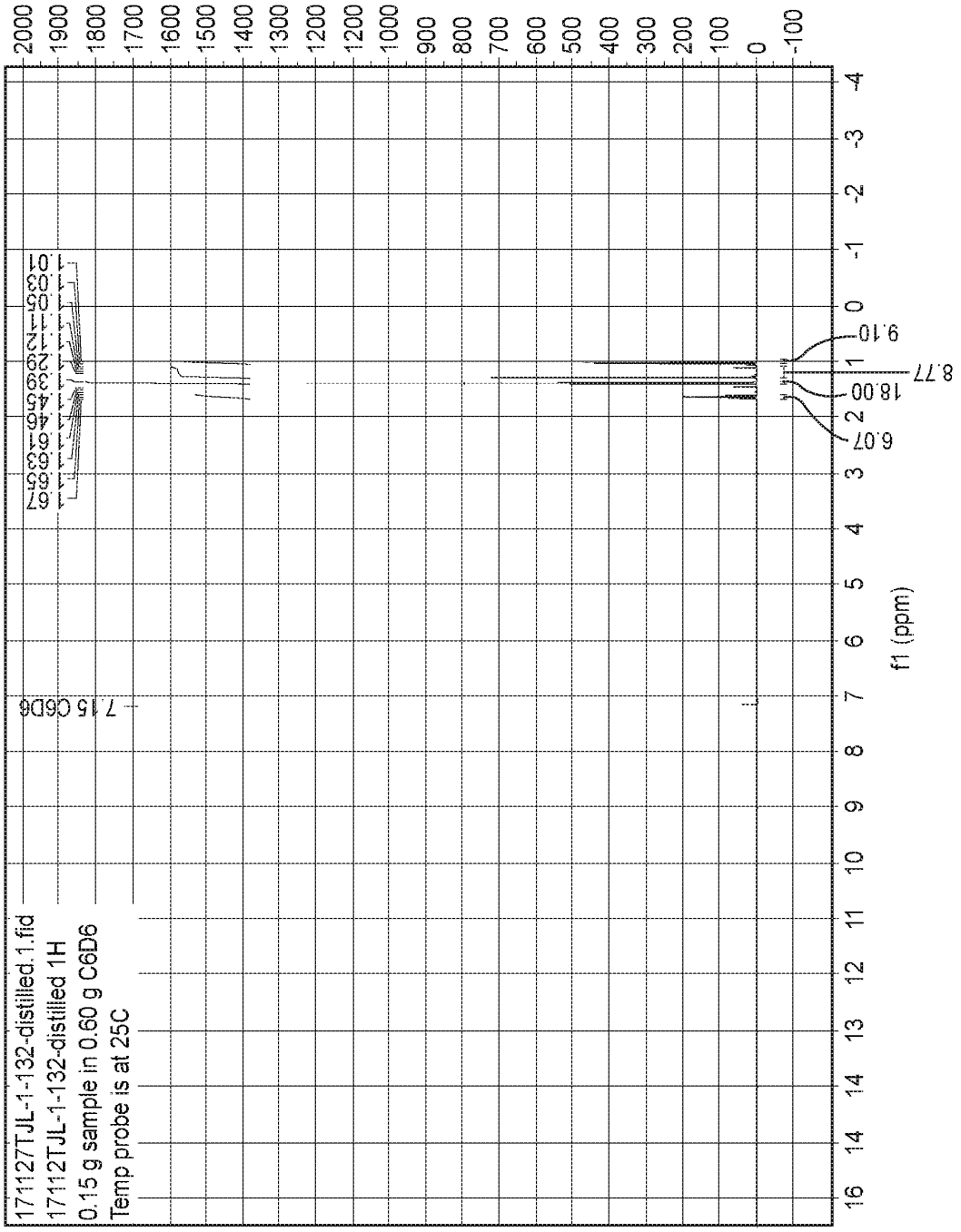

171127TJL-1-132-distilled.1.fid
17112TJL-1-132-distilled 1H
0.15 g sample in 0.60 g C6D6
Temp probe is at 25C
7.15 C6D6
9.10
8.77
18.00
6.07
f1 (ppm)

FIG. 14

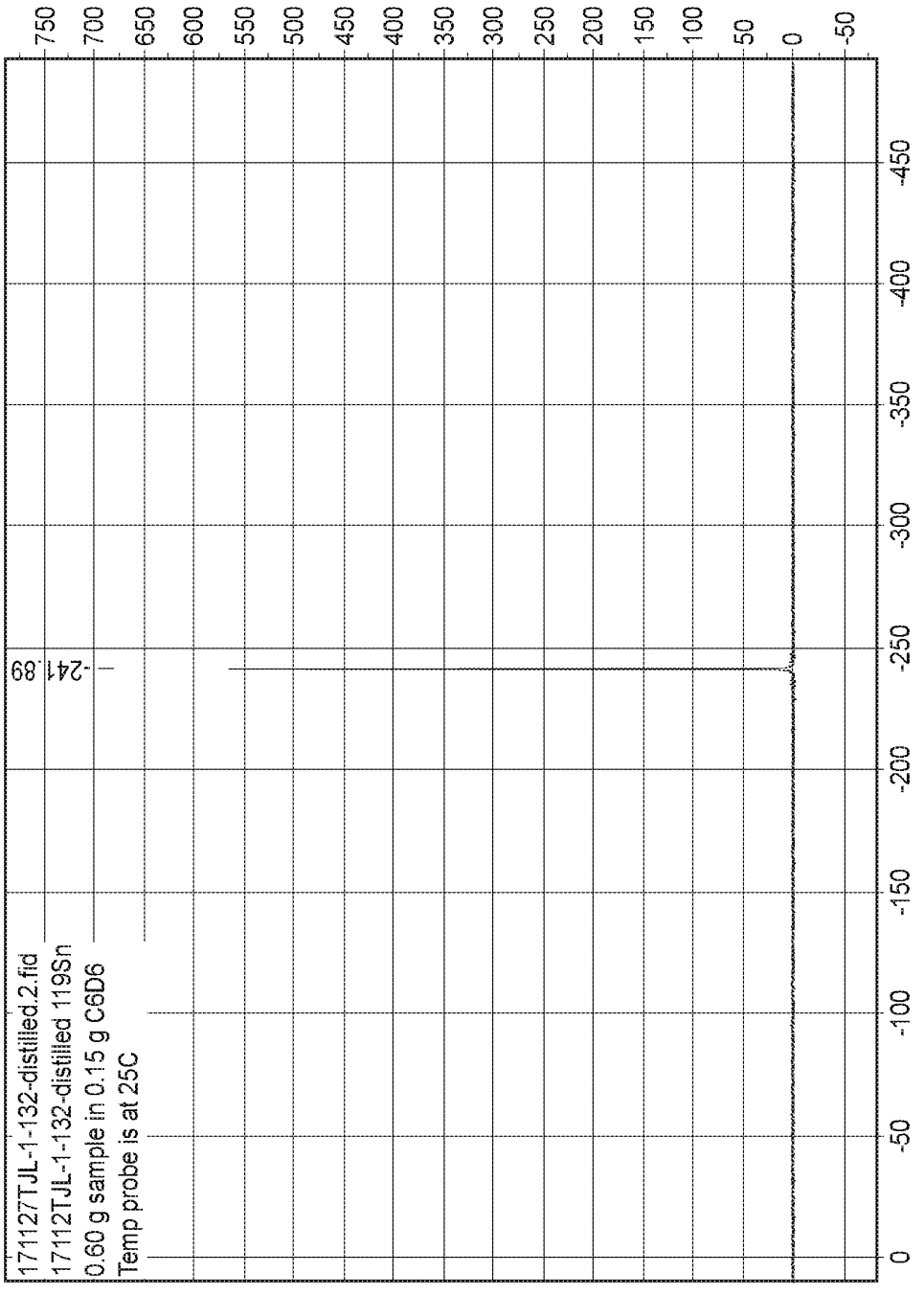

17112TJL-1-132-distilled.2.fid
17112TJL-1-132-distilled 119Sn
0.60 g sample in 0.15 g C6D6
Temp probe is at 25C
-241.89
750
700
650
600
550
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
-50
0
-50
-100
-150
-200
-250
-300
-350
-400
-450
f1 (ppm)

FIG. 15

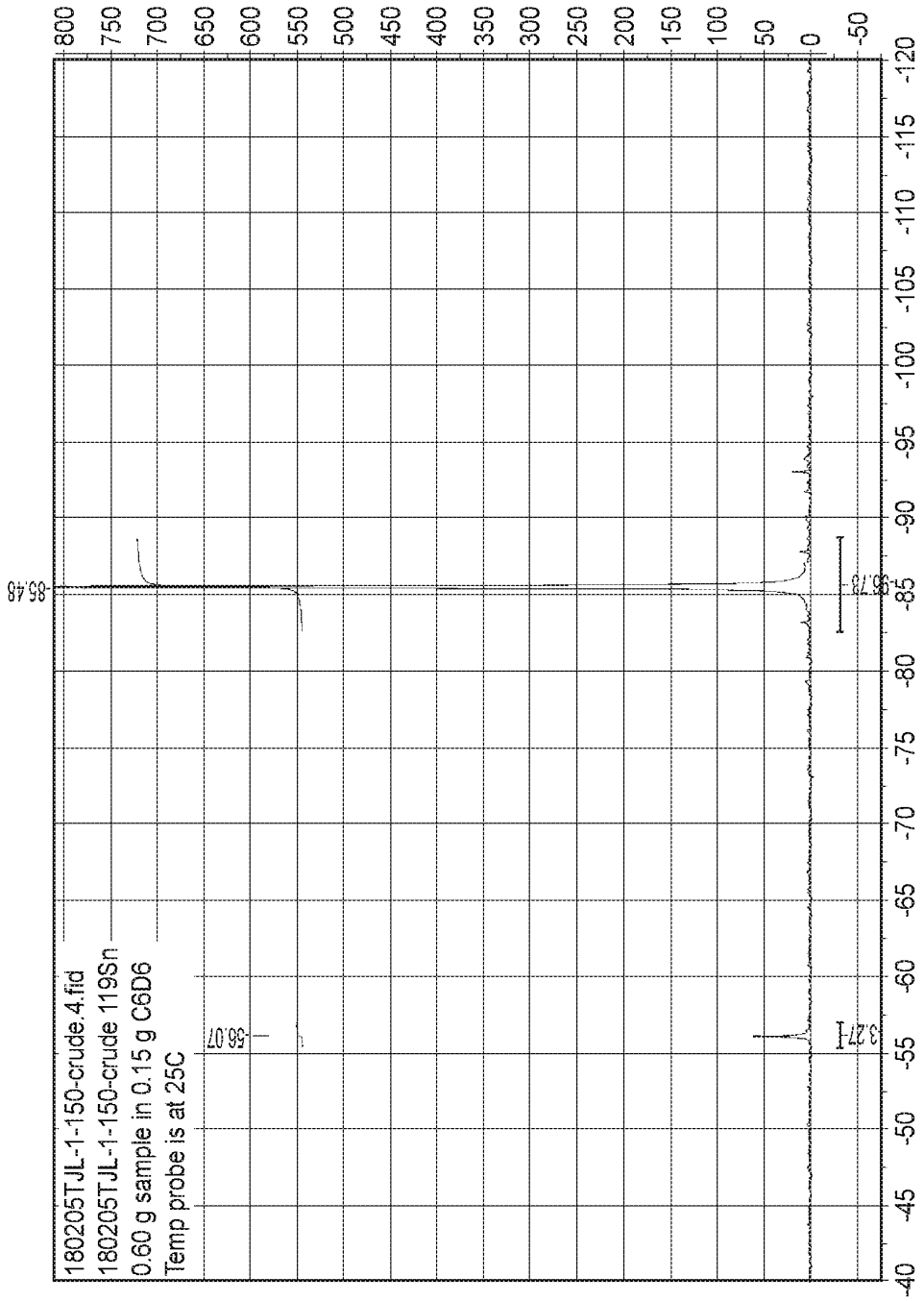

180205TJL-1-150-crude.4.fid
180205TJL-1-150-crude 119Sn
0.60 g sample in 0.15 g C6D6
Temp probe is at 25C
86.48
56.07
33.27
-58.78
f1 (ppm)

FIG. 16

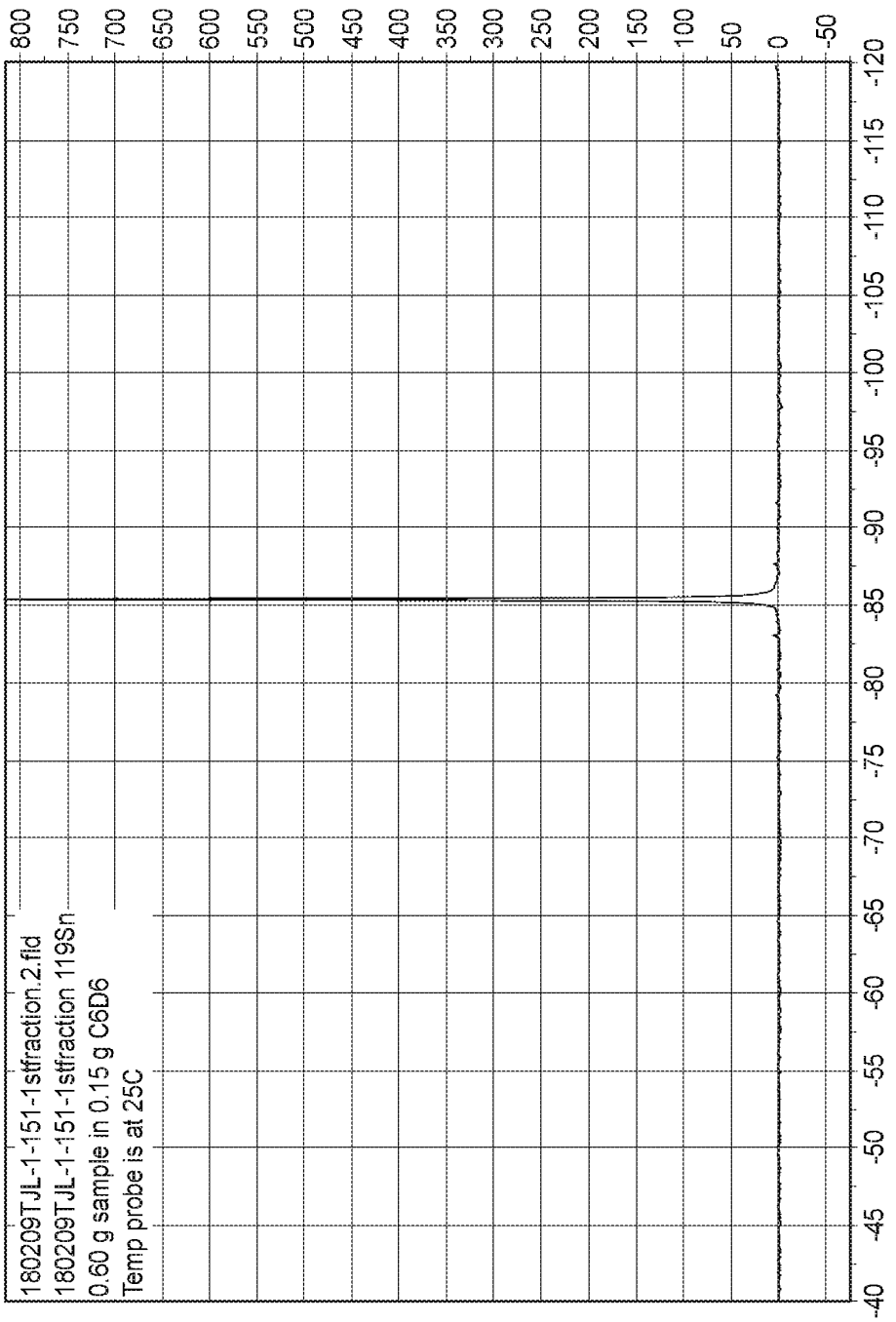

180209TJL-1-151-1stfraction.2.fid
180209TJL-1-151-1stfraction 119Sn
0.60 g sample in 0.15 g C6D6
Temp probe is at 25C
800
750
700
650
600
550
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
-50
-40
-45
-50
-55
-60
-65
-70
-75
-80
-85
-90
-95
-100
-105
-110
-115
-120
f1 (ppm)

FIG. 17

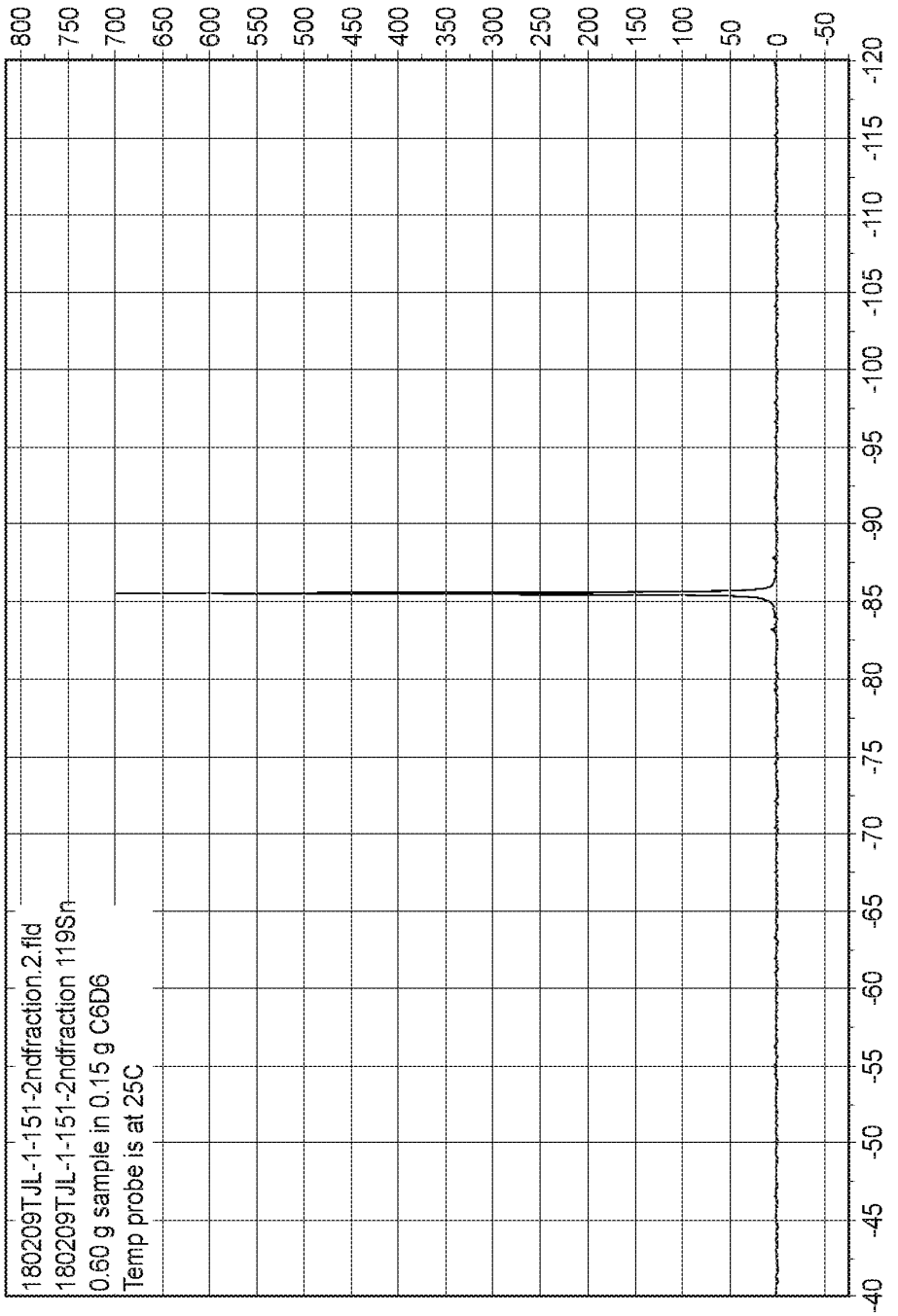

180209TJL-1-151-2ndfraction.2.fid
180209TJL-1-151-2ndfraction 119Sn
0.60 g sample in 0.15 g C6D6
Temp probe is at 25C
800
750
700
650
600
550
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
-50
-40
-45
-50
-55
-60
-65
-70
-75
-80
-85
-90
-95
-100
-105
-110
-115
-120
f1 (ppm)

FIG. 18

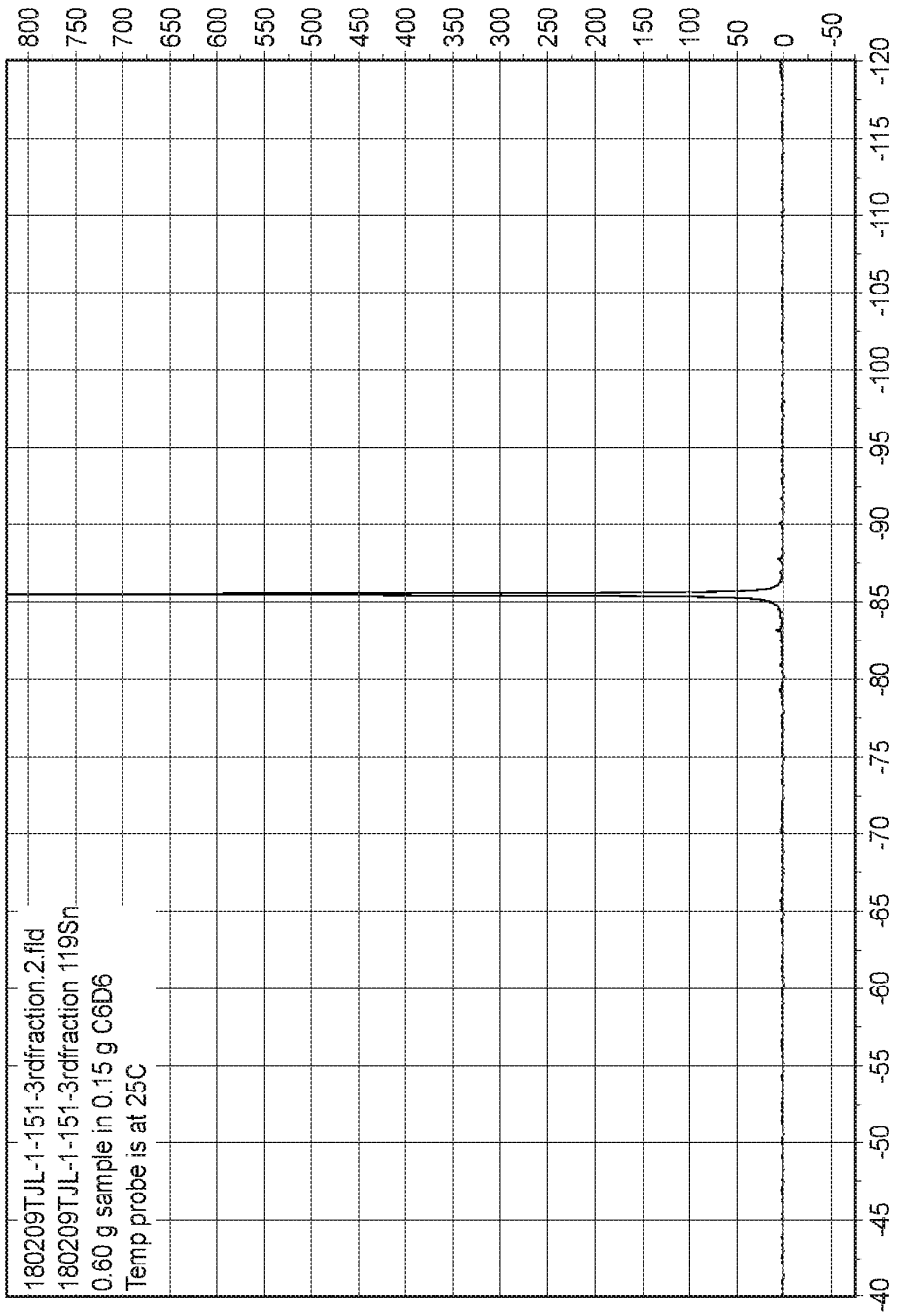

180209TJL-1-151-3rdfraction.2.fid
180209TJL-1-151-3rdfraction 119Sn
0.60 g sample in 0.15 g C6D6
Temp probe is at 25C
800
750
700
650
600
550
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
-50
-40
-45
-50
-55
-60
-65
-70
-75
-80
-85
-90
-95
-100
-105
-110
-115
-120
f1 (ppm)

FIG. 19

PTO/AIA/14 (02-18)
Approved for use through 11/30/2020. 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 contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	5063.14US01
	Application Number	
Title of Invention	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS	

The application data sheet is part of the provisional or nonprovisional application for which it is being submitted. The following form contains the bibliographic data arranged in a format specified by the United States Patent and Trademark Office as outlined in 37 CFR 1.76.
This document may be completed electronically and submitted to the Office in electronic format using the Electronic Filing System (EFS) or the document may be printed and included in a paper filed application.

Secrecy Order 37 CFR 5.2:

☐ Portions or all of the application associated with this Application Data Sheet may fall under a Secrecy Order pursuant to 37 CFR 5.2 (Paper filers only. Applications that fall under Secrecy Order may not be filed electronically.)

Inventor Information:

Inventor 1 Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Joseph	B.	Edson	

Residence Information (Select One) ● US Residency Non US Residency Active US Military Service

City	Corvallis	State/Province	OR	Country of Residence	US

Mailing Address of Inventor:

Address 1	908 SE Bayshore Circle
Address 2	

City	Corvallis	State/Province	OR
Postal Code	97333	Country	US

Inventor 2 Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Thomas	J.	Lamkin	

Residence Information (Select One) ◉ US Residency Non US Residency Active US Military Service

City	Corvallis	State/Province	OR	Country of Residence	US

Mailing Address of Inventor:

Address 1	450 NW Conifer Boulevard
Address 2	

City	Corvallis	State/Province	OR
Postal Code	97330	Country	US

Inventor 3 Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	William		Earley	

Residence Information (Select One) ◉ US Residency Non US Residency Active US Military Service

PTO/AIA/14 (02-18)
Approved for use through 11/30/2020. 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 contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	5063.14US01
	Application Number	
Title of Invention	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS	

City	Corvallis	State/Province	OR	Country of Residence i	US

Mailing Address of Inventor:

Address 1	3715 NW Hayes Avenue		
Address 2			
City	Corvallis	State/Province	OR
Postal Code	97330	Country i	US

Inventor 4 Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Truman		Wambach	

Residence Information (Select One) ◉ US Residency ○ Non US Residency ○ Active US Military Service

City	Portland	State/Province	OR	Country of Residence i	US

Mailing Address of Inventor:

Address 1	3936 North Albina Avenue		
Address 2			
City	Portland	State/Province	OR
Postal Code	97227	Country i	US

All Inventors Must Be Listed - Additional Inventor Information blocks may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Correspondence Information:

Enter either Customer Number or complete the Correspondence Information section below.
For further information see 37 CFR 1.33(a).

☐ **An Address is being provided for the correspondence Information of this application.**

Customer Number	62274		
Email Address	docket@cfd-ip.com	Add Email	Remove Email

Application Information:

Title of the Invention	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS		
Attorney Docket Number	5063.14US01	Small Entity Status Claimed	☐
Application Type	Nonprovisional		
Subject Matter	Utility		
Total Number of Drawing Sheets (if any)	13	Suggested Figure for Publication (if any)	2

PTO/AIA/14 (02-18)
Approved for use through 11/30/2020. 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 contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	5063.14US01
	Application Number	
Title of Invention	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS	

Filing By Reference:

Only complete this section when filing an application by reference under 35 U.S.C. 111(c) and 37 CFR 1.57(a). Do not complete this section if application papers including a specification and any drawings are being filed. Any domestic benefit or foreign priority information must be provided in the appropriate section(s) below (i.e., "Domestic Benefit/National Stage Information" and "Foreign Priority Information").

For the purposes of a filing date under 37 CFR 1.53(b), the description and any drawings of the present application are replaced by this reference to the previously filed application, subject to conditions and requirements of 37 CFR 1.57(a).

Application number of the previously filed application	Filing date (YYYY-MM-DD)	Intellectual Property Authority or Country

Publication Information:

☐ Request Early Publication (Fee required at time of Request 37 CFR 1.219)

☐ **Request Not to Publish.** I hereby request that the attached application not be published under 35 U.S.C. 122(b) and certify that the invention disclosed in the attached application **has not and will not** be the subject of an application filed in another country, or under a multilateral international agreement, that requires publication at eighteen months after filing.

Representative Information:

Representative information should be provided for all practitioners having a power of attorney in the application. Providing this information in the Application Data Sheet does not constitute a power of attorney in the application (see 37 CFR 1.32).
Either enter Customer Number or complete the Representative Name section below. If both sections are completed the customer Number will be used for the Representative Information during processing.

Please Select One:	● Customer Number	US Patent Practitioner	○ Limited Recognition (37 CFR 11.9)
Customer Number	62274		

Domestic Benefit/National Stage Information:

This section allows for the applicant to either claim benefit under 35 U.S.C. 119(e), 120, 121, 365(c), or 386(c) or indicate National Stage entry from a PCT application. Providing benefit claim information in the Application Data Sheet constitutes the specific reference required by 35 U.S.C. 119(e) or 120, and 37 CFR 1.78.
When referring to the current application, please leave the "Application Number" field blank.

Prior Application Status			Remove
Application Number	Continuity Type	Prior Application Number	Filing or 371(c) Date (YYYY-MM-DD)

Additional Domestic Benefit/National Stage Data may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

PTO/AIA/14 (02-18)
Approved for use through 11/30/2020. 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 contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	5063.14US01
	Application Number	
Title of Invention	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS	

Foreign Priority Information:

This section allows for the applicant to claim priority to a foreign application. Providing this information in the application data sheet constitutes the claim for priority as required by 35 U.S.C. 119(b) and 37 CFR 1.55. When priority is claimed to a foreign application that is eligible for retrieval under the priority document exchange program (PDX)[i] the information will be used by the Office to automatically attempt retrieval pursuant to 37 CFR 1.55(i)(1) and (2). Under the PDX program, applicant bears the ultimate responsibility for ensuring that a copy of the foreign application is received by the Office from the participating foreign intellectual property office, or a certified copy of the foreign priority application is filed, within the time period specified in 37 CFR 1.55(g)(1).

Remove

Application Number	Country[i]	Filing Date (YYYY-MM-DD)	Access Code[i] (if applicable)

Additional Foreign Priority Data may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications

☐ This application (1) claims priority to or the benefit of an application filed before March 16, 2013 and (2) also contains, or contained at any time, a claim to a claimed invention that has an effective filing date on or after March 16, 2013.
NOTE: By providing this statement under 37 CFR 1.55 or 1.78, this application, with a filing date on or after March 16, 2013, will be examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

PTO/AIA/14 (02-18)
Approved for use through 11/30/2020. 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 contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	5063.14US01
	Application Number	
Title of Invention	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS	

Authorization or Opt-Out of Authorization to Permit Access:

When this Application Data Sheet is properly signed and filed with the application, applicant has provided written authority to permit a participating foreign intellectual property (IP) office access to the instant application-as-filed (see paragraph A in subsection 1 below) and the European Patent Office (EPO) access to any search results from the instant application (see paragraph B in subsection 1 below).

Should applicant choose not to provide an authorization identified in subsection 1 below, applicant **must opt-out** of the authorization by checking the corresponding box A or B or both in subsection 2 below.

NOTE: This section of the Application Data Sheet is **ONLY** reviewed and processed with the **INITIAL** filing of an application. After the initial filing of an application, an Application Data Sheet cannot be used to provide or rescind authorization for access by a foreign IP office(s). Instead, Form PTO/SB/39 or PTO/SB/69 must be used as appropriate.

1. Authorization to Permit Access by a Foreign Intellectual Property Office(s)

A. Priority Document Exchange (PDX) - Unless box A in subsection 2 (opt-out of authorization) is checked, the undersigned hereby **grants the USPTO authority** to provide the European Patent Office (EPO), the Japan Patent Office (JPO), the Korean Intellectual Property Office (KIPO), the State Intellectual Property Office of the People's Republic of China (SIPO), the World Intellectual Property Organization (WIPO), and any other foreign intellectual property office participating with the USPTO in a bilateral or multilateral priority document exchange agreement in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed, access to: (1) the instant patent application-as-filed and its related bibliographic data, (2) any foreign or domestic application to which priority or benefit is claimed by the instant application and its related bibliographic data, and (3) the date of filing of this Authorization. See 37 CFR 1.14(h)(1).

B. Search Results from U.S. Application to EPO - Unless box B in subsection 2 (opt-out of authorization) is checked, the undersigned hereby **grants the USPTO authority** to provide the EPO access to the bibliographic data and search results from the instant patent application when a European patent application claiming priority to the instant patent application is filed. See 37 CFR 1.14(h)(2).

The applicant is reminded that the EPO's Rule 141(1) EPC (European Patent Convention) requires applicants to submit a copy of search results from the instant application without delay in a European patent application that claims priority to the instant application.

2. Opt-Out of Authorizations to Permit Access by a Foreign Intellectual Property Office(s)

☐ A. Applicant **DOES NOT** authorize the USPTO to permit a participating foreign IP office access to the instant application-as-filed. If this box is checked, the USPTO will not be providing a participating foreign IP office with any documents and information identified in subsection 1A above.

☐ B. Applicant **DOES NOT** authorize the USPTO to transmit to the EPO any search results from the instant patent application. If this box is checked, the USPTO will not be providing the EPO with search results from the instant application.

NOTE: Once the application has published or is otherwise publicly available, the USPTO may provide access to the application in accordance with 37 CFR 1.14.

PTO/AIA/14 (02-18)
Approved for use through 11/30/2020. 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 contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	5063.14US01
	Application Number	
Title of Invention	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS	

Applicant Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

Applicant 1 Remove

If the applicant is the inventor (or the remaining joint inventor or inventors under 37 CFR 1.45), this section should not be completed. The information to be provided in this section is the name and address of the legal representative who is the applicant under 37 CFR 1.43; or the name and address of the assignee, person to whom the inventor is under an obligation to assign the invention, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest in the matter who is the applicant under 37 CFR 1.46. If the applicant is an applicant under 37 CFR 1.46 (assignee, person to whom the inventor is obligated to assign, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest) together with one or more joint inventors, then the joint inventor or inventors who are also the applicant should be identified in this section.

Clear

Assignee	Legal Representative under 35 U.S.C. 117	Joint Inventor
● Person to whom the inventor is obligated to assign.	Person who shows sufficient proprietary interest	

If applicant is the legal representative, indicate the authority to file the patent application, the inventor is:

Name of the Deceased or Legally Incapacitated Inventor:

If the Applicant is an Organization check here. ☒

Organization Name	Inpria Corporation		
Mailing Address Information For Applicant:			
Address 1	2001 NW Monroe Avenue		
Address 2			
City	Corvallis	**State/Province**	OR
Country	US	Postal Code	97330
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Additional Applicant Data may be generated within this form by selecting the Add button. Add

Assignee Information including Non-Applicant Assignee Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

PTO/AIA/14 (02-18)
Approved for use through 11/30/2020. 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 contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	5063.14US01
	Application Number	
Title of Invention	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS	

Assignee 1

Complete this section if assignee information, including non-applicant assignee information, is desired to be included on the patent application publication. An assignee-applicant identified in the "Applicant Information" section will appear on the patent application publication as an applicant. For an assignee-applicant, complete this section only if identification as an assignee is also desired on the patent application publication.

Remove

If the Assignee or Non-Applicant Assignee is an Organization check here. ☐

Prefix	**Given Name**	Middle Name	**Family Name**	Suffix

Mailing Address Information For Assignee including Non-Applicant Assignee:

Address 1			
Address 2			
City		**State/Province**	
Country i		Postal Code	
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Additional Assignee or Non-Applicant Assignee Data may be generated within this form by selecting the Add button. Add

Signature:

Remove

NOTE: This Application Data Sheet must be signed in accordance with 37 CFR 1.33(b). **However, if this Application Data Sheet is submitted with the INITIAL filing of the application and either box A or B is not checked in subsection 2 of the "Authorization or Opt-Out of Authorization to Permit Access" section, then this form must also be signed in accordance with 37 CFR 1.14(c).**

This Application Data Sheet **must** be signed by a patent practitioner if one or more of the applicants is a **juristic entity** (e.g., corporation or association). If the applicant is two or more joint inventors, this form must be signed by a patent practitioner, **all** joint inventors who are the applicant, or one or more joint inventor-applicants who have been given power of attorney (e.g., see USPTO Form PTO/AIA/81) on behalf of **all** joint inventor-applicants.

See 37 CFR 1.4(d) for the manner of making signatures and certifications.

Signature	/Peter S. Dardi/			Date (YYYY-MM-DD)	2018-04-11
First Name	Peter	Last Name	Dardi	Registration Number	39,650

Additional Signature may be generated within this form by selecting the Add button. Add

PTO/AIA/14 (02-18)
Approved for use through 11/30/2020. 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 contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	5063.14US01
	Application Number	
Title of Invention	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS	

This collection of information is required by 37 CFR 1.76. 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 23 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application data sheet 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 records.

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 CooperationTreaty.

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.

Attorney Docket No.: 5063.14US01

DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATIONS USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

Title of Invention: METHODS TO SELECTIVELY PRODUCE MONOALKYL TIN TRIAMIDES

As a below named inventor, I hereby declare that:

This Declaration is directed to:

[X] The attached application, or

[ ] United States or PCT international application number _____ filed on _____.

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

I have read and understand the contents of the above-identified application, including the claims.

I acknowledge the duty to disclose to the United States Patent Office all information known to me to be material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, § 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

Joseph B. Edson
Full name of inventor (given name, family name)

Inventor's signature

4/10/18
Date

Attorney Docket No.: 5063.14US01

DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATIONS USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

Title of Invention: METHODS TO SELECTIVELY PRODUCE MONOALKYL TIN TRIAMIDES

As a below named inventor, I hereby declare that:

This Declaration is directed to:

[X] The attached application, or

[ ] United States or PCT international application number _____ filed on _____.

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

I have read and understand the contents of the above-identified application, including the claims.

I acknowledge the duty to disclose to the United States Patent Office all information known to me to be material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, § 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

William Earley
Full name of inventor (given name, family name)

Inventor's signature

Date 4/10/18

Attorney Docket No.: 5063.14US01

DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATIONS USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

Title of Invention: METHODS TO SELECTIVELY PRODUCE MONOALKYL TIN TRIAMIDES

As a below named inventor, I hereby declare that:

This Declaration is directed to:

[X] The attached application, or

[ ] United States or PCT international application number _____ filed on _____.

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

I have read and understand the contents of the above-identified application, including the claims.

I acknowledge the duty to disclose to the United States Patent Office all information known to me to be material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, § 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

Truman Wambach
Full name of inventor (given name, family name)

Inventor's signature

4/16/2018
Date

Attorney Docket No.: 5063.14US01

DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATIONS USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

Title of Invention: METHODS TO SELECTIVELY PRODUCE MONOALKYL TIN TRIAMIDES

As a below named inventor, I hereby declare that:

This Declaration is directed to:

[X] The attached application, or

[ ] United States or PCT international application number _____ filed on _____.

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

I have read and understand the contents of the above-identified application, including the claims.

I acknowledge the duty to disclose to the United States Patent Office all information known to me to be material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, § 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

Thomas J. Lamkin
Full name of inventor (given name, family name)

Inventor's signature

4/10/2018
Date

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	
Filing Date:	
Title of Invention:	MONOALKYL TIN COMPOUNDS WITH LOW POLYALKYL CONTAMINATION, THEIR COMPOSITIONS AND METHODS
First Named Inventor/Applicant Name:	Joseph B. Edson
Filer:	Peter S. Dardi/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:				
UTILITY APPLICATION FILING	1011	1	300	300
UTILITY SEARCH FEE	1111	1	660	660
UTILITY EXAMINATION FEE	1311	1	760	760
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
		Total in USD ($)		**1720**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	32303939
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:	Peter S. Dardi
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	5063.14US01
Receipt Date:	11-APR-2018
Filing Date:	
Time Stamp:	10:58:41
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$1720
RAM confirmation Number	041118INTEFSW10595200
Deposit Account	601363
Authorized User	Peter Dardi
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows: 37 CFR 1.16 (National application filing, search, and examination fees) 37 CFR 1.17 (Patent application and reexamination processing fees)	

37 CFR 1.21 (Miscellaneous fees and charges)

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Transmittal of New Application	ApplicationTransmittal.pdf	24798 dff7207dde2e402142ebd87a0a020f879583907a	no	2
Warnings:					
Information:					
2		Application14US01.pdf	285721 5e6dc580a1ee076cbb56bbc762d749d01755599c	yes	29

Multipart Description/PDF files in .zip description

Document Description	Start	End
Specification	1	26
Claims	27	28
Abstract	29	29

Warnings:					
Information:					
3	Drawings-only black and white line drawings	Figures1-19.pdf	5820033 6d2c535c635588f2452030b3dba9c9f6adda71ae	no	13
Warnings:					
Information:					
4	Application Data Sheet	ApplicationDataSheet-signed.pdf	1822504 501186152f85a9d7acd5f2695eef94ec2accb6c8	no	9
Warnings:					
Information:					
5	Oath or Declaration filed	Declarations.pdf	346223 963548d25c1a80a02415532766883d943b239c80	no	4

Warnings:					
Information:					
6	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	35046 fd1fb16bcc661194a802eeec272b5c701858903c	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	8334325		

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.