

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 4 区分

【発行日】令和 1 年 5 月 9 日 (2019.5.9)

【公表番号】特表 2019-500490 (P2019-500490A)

【公表日】平成 31 年 1 月 10 日 (2019.1.10)

【年通号数】公開・登録公報 2019-001

【出願番号】特願 2018-518688 (P2018-518688)

【国際特許分類】

C 2 3 C 16/455 (2006.01)

G 0 3 F 7/20 (2006.01)

G 0 3 F 7/38 (2006.01)

C 2 3 C 16/30 (2006.01)

C 0 9 D 185/00 (2006.01)

G 0 3 F 7/004 (2006.01)

【F I】

C 2 3 C 16/455

G 0 3 F 7/20 5 0 1

G 0 3 F 7/20 5 2 1

G 0 3 F 7/38 5 0 1

C 2 3 C 16/30

C 0 9 D 185/00

G 0 3 F 7/004

【手続補正書】

【提出日】平成 31 年 3 月 28 日 (2019.3.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コーティング溶液であって、  
有機溶媒；

第一の有機金属組成物であって、式  $R_z S_n O_{(2 - (z/2) - (x/2))} (OH)_x$  (ここで、 $0 < z \leq 2$  および  $0 < (z + x) \leq 4$  である)、式  $R'_n S_n X_{4 - n}$  (ここで、 $n = 1$  または  $2$  である)、またはそれらの混合物によって表され、ここで、 $R$  および  $R'$  が、独立して、1 ~ 3 1 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、および  $X$  が、 $S_n$  に対する加水分解性結合を有する配位子またはそれらの組合せである、第一の有機金属組成物；ならびに

加水分解性の金属化合物であって、式  $M X'_v$  (ここで、 $M$  が、元素周期表の第 2 ~ 16 族から選択される金属であり、 $v = 2 \sim 6$  の数であり、および  $X'$  が、加水分解性の  $M - X$  結合を有する配位子またはそれらの組合せである) によって表される、加水分解性の金属化合物

を含む、コーティング溶液。

【請求項 2】

$M$  が  $S_n$  であり、 $v = 4$  である、請求項 1 に記載のコーティング溶液。

【請求項 3】

約 2 ~ 約 60 モルパーセントの前記  $S_n$  が前記加水分解性の金属化合物中に存在する、

請求項 2 に記載のコーティング溶液。

【請求項 4】

前記溶液中に約 0.0025 M ~ 約 1.5 M のスズを有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のコーティング溶液。

【請求項 5】

X および X' が、独立して、アルキルアミドまたはジアルキルアミド ( $-NR^1R^2$  (ここで、 $R^1$  および  $R^2$  が、独立して、1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である))、シロキソ ( $-OSiR^1R^2R^3$  (ここで、 $R^1$ 、 $R^2$  が、独立して、1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素基である))、シリルアミド ( $-N(SiR^1_3)(R^2)$  (ここで、 $R^1$  および  $R^2$  が、独立して、1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素基である))、ジシリルアミド ( $-N(SiR^1_3)(SiR^2_3)$  (ここで、 $R^1$  および  $R^2$  が、独立して、1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素基である))、アルコキソおよびアリールオキソ ( $-OR$  (ここで、R が、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキルまたはアリール基である))、アジド ( $-N_3$ )、アルキニド ( $-C \equiv CR$  (ここで、R が、1 ~ 9 個の炭素原子を有する炭化水素基である))、アミダト ( $-NR^1(COR^2)$  (ここで、 $R^1$  および  $R^2$  が、独立して、1 ~ 7 個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である))、アミジナト ( $-NR^1C(NR^2)R^3$  (ここで、 $R^1$  および  $R^2$  が、独立して、1 ~ 8 個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である))、イミド ( $-N(COR^1)(COR^2)$  (ここで、 $R^1$  および  $R^2$  が、独立して、1 ~ 8 個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である))もしくはそれらのフッ素化類似体またはそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のコーティング溶液。

【請求項 6】

X および X' が、独立して、 $-NR^1R^2$  または  $-OR^3$  配位子であり、ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および  $R^3$  が C 1 ~ C 10 のアルキル基もしくはシクロアルキル基またはそれらの組合せである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のコーティング溶液。

【請求項 7】

R または R' がメチル基、エチル基、i - プロピル基、n - ブチル基、s - ブチル基、または t - ブチル基である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のコーティング溶液。

【請求項 8】

前記溶媒がアルコール、エステル、またはそれらの混合物である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のコーティング溶液。

【請求項 9】

コーティング溶液であって、  
有機溶媒；

全金属含量を基準にして少なくとも約 10 モルパーセントの第一の有機金属組成物であって、式  $R_zSnO_{(2 - (z/2) - (x/2))}(OH)_x$  (ここで、 $0 < z \leq 2$  および  $0 < (z + x) \leq 4$  である)、式  $R_nSnX_{4 - n}$  (ここで、 $n = 1$  または  $2$  である)、またはそれらの混合物によって表され、ここで、R が、1 ~ 31 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、および X が、加水分解性の Sn - X 結合を有する配位子またはそれらの組合せである、第一の有機金属組成物；ならびに

全金属含量を基準にして少なくとも 10 モルパーセントの第二の有機金属組成物であって、式  $R'_ySnX'_{4 - y}$  (ここで、 $y = 1$  または  $2$  である) によって表され、ここで、R' が、R と異なるヒドロカルビル基であり、および X' が、X と同一であるかまたは異なる、加水分解性の Sn - X' 結合を有する配位子またはそれらの組合せである、第二の有機金属組成物

を含む、コーティング溶液。

【請求項 10】

R が t - ブチルであり、および R' がメチルである、請求項 9 に記載のコーティング溶液。

## 【請求項 1 1】

X および X' が、独立して、アルキルアミドまたはジアルキルアミド ( $-NR^1R^2$  (ここで、 $R^1$  および  $R^2$  が、独立して、1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である))、シロキソ ( $-OSiR^1R^2R^3$  (ここで、 $R^1$ 、 $R^2$  が、独立して、1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素基である))、シリルアミド ( $-N(SiR^1_3)(R^2)$  (ここで、 $R^1$  および  $R^2$  が、独立して、1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素基である))、ジシリルアミド ( $-N(SiR^1_3)(SiR^2_3)$  (ここで、 $R^1$  および  $R^2$  が、独立して、1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素基である))、アルコキソおよびアリーロキシ ( $-OR$  (ここで、 $R$  が、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキルまたはアリール基である))、アジド ( $-N_3$ )、アルキニド ( $-C \equiv CR$  (ここで、 $R$  が、1 ~ 9 個の炭素原子を有する炭化水素基である))、アミダト ( $-NR^1(COR^2)$  (ここで、 $R^1$  および  $R^2$  が、独立して、1 ~ 7 個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である))、アミジナト ( $-NR^1C(NR^2)R^3$  (ここで、 $R^1$  および  $R^2$  が、独立して、1 ~ 8 個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である))、イミド ( $-N(COR^1)(COR^2)$  (ここで、 $R^1$  および  $R^2$  が、独立して、1 ~ 8 個の炭素原子を有する炭化水素基または水素である)) もしくはそれらのフッ素化類似体またはそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 9 または 10 に記載のコーティング溶液。

## 【請求項 1 2】

前記溶液中に約 0.0025 M ~ 約 1.5 M のスズを有し、および前記溶媒がアルコール、エステル、またはそれらの混合物である、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載のコーティング溶液。

## 【請求項 1 3】

全金属含量を基準にして少なくとも 10 モルパーセントの第三の有機金属組成物であって、式  $R''_ySnX''_{4-y}$  (ここで、 $y = 1$  または  $2$  である) によって表され、ここで、 $R''$  が、 $R$  および  $R'$  と異なるヒドロカルビル基であり、および  $X''$  が、 $X$  および / または  $X'$  と同一であるかまたは異なる、加水分解性の  $Sn-X''$  結合を有する配位子またはその組合せである、第三の有機金属組成物をさらに含む、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載のコーティング溶液。

## 【請求項 1 4】

$R$  または  $R'$  がメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、または *t*-ブチル基である、請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載のコーティング溶液。

## 【請求項 1 5】

放射線でパターン形成可能なコーティングを形成するための方法であって、

基板上の前駆体コーティングを水に暴露させる工程であって、前記前駆体コーティングが、

第一の有機金属組成物  $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$  (ここで、 $0 < z \leq 2$  および  $0 < (z+x) \leq 4$  である) または  $R'_nSnX_{4-n}$  (ここで、 $n = 1$  または  $2$  である) であって、 $R$  および  $R'$  が、独立して、1 ~ 31 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、および  $X$  が、加水分解性の  $Sn-X$  結合を有する配位子もしくはそれらの組合せまたはそれらの混合物である、第一の有機金属組成物；および

第二の有機金属組成物  $R''_ySnX''_{4-y}$  (ここで、 $y = 1$  または  $2$  であり、および  $R''$  が  $R'$  と異なり、および  $X''$  が、 $X$  と同一であるかまたは異なる、加水分解性の  $Sn-X''$  結合を有する配位子またはそれらの組合せである)、または無機組成物  $ML_v$  (ここで、 $v$  が、 $2 \leq v \leq 6$  であり、および  $L$  が、 $X$  および  $X'$  と同一であるかまたは異なる、加水分解性の  $M-L$  結合を有する配位子もしくはその組合せまたはそれらの混合物である) を含み、

前記暴露が、前記前駆体コーティングの加水分解をもたらして、 $((R$  および / または  $R')$ )<sub>a</sub>( $R''$ )<sub>b</sub>) $SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w$  (ここで、

$0 < (a + b) \leq 2$  および  $0 < (a + b + w) < 4$  である)を含むか、または  $y \left( (R \text{ または } R')_a R''_b \right)_n S_n O_{\left( 2 - \left( (a + b) / 2 \right) - (w / 2) \right)} (OH)_w \cdot z M O_{\left( (m / 2) - 1 / 2 \right)} (OH)_1$  (ここで、 $0 < (a + b) \leq 2$  であり、 $0 < (a + b + w) < 4$  であり、 $m = M^{m+}$  のホルマール原子価であり、 $0 \leq 1 \leq m$  であり、 $y / z = (0.05 \sim 0.6)$  であり、および  $M = M'$  または  $S_n$  であり、ここで、 $M'$  が、周期表の第 2 ~ 16 族の、スズではない金属である)を含むコーティングを形成する、方法。

【請求項 16】

前記暴露工程が、前記基板を約 0.5 分 ~ 約 30 分にわたり約 450 ~ 約 2500 の温度に加熱することを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記前駆体コーティングが、有機溶媒中に約 0.0025 M ~ 約 1.5 M のスズを有する溶液を使用して形成される、請求項 15 または 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記溶液がスピンコートされて、前記前駆体コーティングを形成する、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記第一の有機金属組成物が  $R'_n S_n X_{4-n}$  を含む、請求項 15 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

前記無機組成物が  $S_n L_4$  を含む、請求項 15 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

金属炭素結合および金属酸素結合を有する有機配位子を有する金属カチオンとのオキソ-ヒドロキソネットワークを含む放射線でパターン形成可能なコーティングを形成するための方法であって、

周囲大気から密閉された堆積チャンバー内に、式  $R_n S_n X_{4-n}$  (ここで、 $n = 1$  または  $2$  であり、 $R$  が、金属-炭素結合で  $S_n$  と結合されている 1 ~ 31 個の炭素原子を有する有機配位子であり、 $n = 1$  または  $2$  であり、および  $X$  が、 $S_n$  との加水分解性結合を有する配位子である)によって表される組成物を含む第一の前駆体蒸気を導入する工程、および

その後または同時に、前記第一の前駆体蒸気中の前記組成物と反応することが可能な酸素含有化合物を含む第二の前駆体蒸気を、1 つまたは複数の  $X$  配位子を有する反応生成物を含む複数の非揮発性成分および揮発性成分を有する組成物を形成するための前記堆積チャンバー内の条件下において導入する工程

を含み、基板が、前記組成物の前記非揮発性成分を受け取る表面で構成されている、方法。

【請求項 22】

前記第二の前駆体蒸気が水蒸気を含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記堆積チャンバーが約 0.01 Torr ~ 約 25 Torr の圧力を有する、請求項 21 または 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記堆積チャンバーが約 400 ~ 約 1750 の温度を有する、請求項 21 ~ 23 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

前駆体蒸気を導入するそれぞれのサイクル間に不活性なバージガスを導入する工程をさらに含む、請求項 21 ~ 24 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 26】

第三の前駆体が個別に前記チャンバーに導入され、前記前駆体が、 $M L_v$  (ここで、 $v$  が  $2 \leq v \leq 6$  であり、および  $L$  が、酸化可能な配位子もしくは加水分解性の  $M-L$  結合を

有する配位子またはそれらの組合せであり、およびMが、周期表の第2～16族から選択される金属である)を含む、請求項21～25のいずれか一項に記載の方法。

【請求項27】

表面および前記表面上のコーティングを有する基板を含むコーティングされた基板であって、式  $y(R_zSnO_{(2-(z/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot zMO_{((m/2)-1/2)}(OH)_1$  (ここで、Rが、1～31個の炭素原子を有するヒドロカルビル基またはそれらの組合せであり、 $0 < z \leq 2$  であり、 $0 < (z+w) \leq 4$  であり、 $m = M^{m+}$  のホルマール原子価であり、 $0 \leq 1 \leq m$  であり、 $y/z = (0.05 \sim 0.6)$  であり、および  $M = M'$  または  $Sn$  であり、ここで、 $M'$  が、周期表の第2～16族の、スズではない金属である)によって表される有機金属組成物を含む基板。

【請求項28】

基板と、約  $6.125 \text{ mJ/cm}^2$  以下の線量対ゲル値 ( $D_g$ ) を有するアルキル金属オキシドヒドロキシドを含む放射線感受性コーティングとを含む構造物。

【請求項29】

表面に沿って無機半導体層および放射線感受性コーティング材料を含む基板を含む構造物であって、前記放射線コーティング材料が、 $13.5 \text{ nm}$  の波長のEUV光によって  $32 \text{ nm}$  ピッチで  $16 \text{ nm}$  の線のパターンでパターン化されて、約  $8 \text{ mJ/cm}^2 \sim$  約  $25 \text{ mJ/cm}^2$  の線量によって約  $4 \text{ nm}$  以下の線幅粗さで  $16 \text{ nm}$  の限界寸法を達成することができる、構造物。

【請求項30】

前記放射線感受性コーティング材料が少なくとも5重量パーセントの金属を有する、請求項29に記載の構造物。

【請求項31】

前記放射線感受性コーティング材料が少なくとも20重量パーセントの金属を有する、請求項29に記載の構造物。