

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-529330

(P2016-529330A)

(43) 公表日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
C09K	3/00	(2006.01)	C09K	3/00	T	2H197
G03F	7/004	(2006.01)	C09K	3/00	K	2H225
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/004	503Z	
G03F	7/20	(2006.01)	G03F	7/039	601	
			G03F	7/20	521	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)						

(21) 出願番号	特願2015-561452 (P2015-561452)	(71) 出願人	000222691
(86) (22) 出願日	平成26年6月27日 (2014.6.27)		東洋合成工業株式会社
(85) 翻訳文提出日	平成27年12月17日 (2015.12.17)		千葉県市川市上妙典1603番地
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/003451	(74) 代理人	100101236
(87) 国際公開番号	W02014/208104		弁理士 栗原 浩之
(87) 国際公開日	平成26年12月31日 (2014.12.31)	(72) 発明者	宮澤 貴士
(31) 優先権主張番号	61/957,269		千葉県印西市若萩四丁目2番地1 東洋合
(32) 優先日	平成25年6月27日 (2013.6.27)		成工業株式会社 感光材研究所内
(33) 優先権主張国	米国 (US)	Fターム(参考)	2H197 AB15 CA09 CA10 CE10 GA01
			HA03 JA13
			2H225 AF16P AF44P AH17 AJ13 AJ54
			AJ59 AN34P AN42P AN55P AN78P
			BA11P CA12 CB02 CB18 CC03
			CC15
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学種の発生を向上させるための試剤

(57) 【要約】

光酸発生剤の酸発生を向上させる試剤及びかかる試剤を含有する組成物が開示される。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

前記試剤が中間体を発生させ、
脱離基の脱離により前記中間体から生成物を形成する、試剤。

【請求項 2】

前記試剤が、第 1 原子と第 2 原子との間の多重結合の形成、及び、前記第 2 原子に結合した脱離基の脱離を伴って、生成物を発生させ、
前記第 2 原子が酸素ではない、試剤。

【請求項 3】

前記試剤が、第 1 原子と第 2 原子との間の多重結合の形成、及び、前記第 2 原子に結合した脱離基の脱離を伴って、生成物を発生させ、
前記第 2 原子が第 14 族元素である、試剤。

【請求項 4】

請求項 2 に記載の試剤と、
前記試剤によって向上された化学種を発生させる前駆体と、
を含む、組成物。

【請求項 5】

ポリマーをさらに含み、前記ポリマーが前記化学種と反応する、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記化学種が酸又は塩基である、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

デバイスを製造する方法であって、請求項 5 に記載の組成物を使用する方法。

【請求項 8】

デバイスを製造する方法であって、
請求項 5 に記載の組成物の溶液を基板に塗布して、前記組成物を含む塗膜を前記基板上に形成することと、
前記塗膜の第 1 部分を第 1 電磁線及び第 1 粒子線のうち少なくとも 1 つによって照射し、同時に前記塗膜の第 2 部分を前記第 1 電磁線及び前記第 1 粒子線のうちの少なくとも 1 つによって照射しないような、前記第 1 電磁線及び前記第 1 粒子線の少なくとも 1 つによる前記塗膜の第 1 露光と、
第 2 電磁線及び第 2 粒子線のうちの少なくとも 1 つへの前記塗膜の第 2 露光と、を含む方法。

【請求項 9】

前記第 1 部分を除去することをさらに含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 1 部分が存在する前記基板の第 3 部分をエッチングするように、前記基板をエッチングすることをさらに含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

波長が第 1 波長である第 1 電磁線；波長が第 2 波長である第 2 電磁線；及び前記第 1 波長が前記第 2 波長より短い、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

前記第 1 波長が 15 nm 以下である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記第 1 波長が 15 nm 以下であり、前記第 2 波長が 300 nm 以上である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記第 2 露光をマスクなしで行う、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 8 に記載の方法を行う装置。

10

20

30

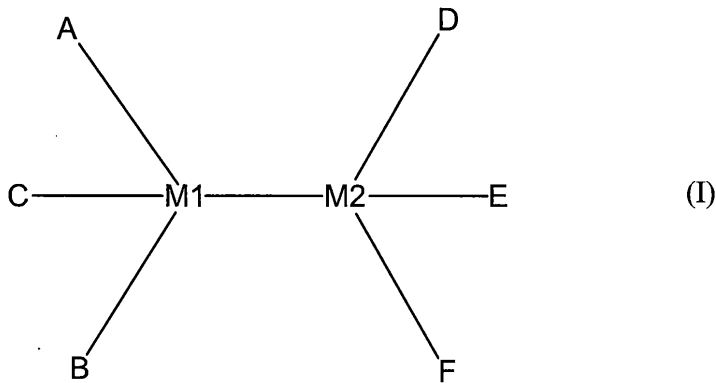
40

50

【請求項 16】

化学式 I によって表される部分を有する試剤であって、

【化 1】



10

式中、化学式 I における M 1 及び M 2 がそれぞれ第 1 4 族又は第 1 5 族の元素であり、化学式 I における A、B 及び C のうちの少なくとも 1 つが水素原子である、試剤。

【請求項 17】

化学式 I における F が有機シリル基、有機ゲルミル基又は有機スズ基のうちの 1 つである、請求項 16 に記載の試剤。

20

【請求項 18】

化学式 I における C の第 1 脱離が起こり得；化学式 I における F の第 2 脱離が起こり得る、請求項 16 に記載の試剤。

【請求項 19】

化学式 I における D、E 及び F のうちの少なくとも 1 つが第 1 4 族又は第 1 5 族の元素を含む、請求項 16 に記載の試剤。

【請求項 20】

前記第 1 脱離及び前記第 2 脱離によって化学式 I における M 1 と M 2 との間の多重結合を形成し得る、請求項 18 に記載の試剤。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、米国特許法第 1 1 9 条 (e) に基づいて 2 0 1 3 年 6 月 2 7 に出願された米国仮出願第 6 1 / 9 5 7 , 2 6 9 号の利益を主張するものであり、その開示はこの参照によりその全体がここに援用される。

【0002】

本発明のいくつかの態様は、酸及び塩基等の化学種の発生を向上させる試剤の分野に関する。上記試剤から形成される即時は、光増感剤として作用して、化学種を向上もさせる。

40

【背景技術】

【0003】

現在の高解像度のリソグラフィ工程は、化学増幅レジスト (C A R) に基づき 1 0 0 n m 未満の寸法のパターン形成に使用される。

【0004】

1 0 0 n m 未満の寸法をパターン形成する方法は、米国特許第 7 8 5 1 2 5 2 号 (2 0 0 9 年 2 月 1 7 日出願) に開示されており、引用することによりその全体の内容をここに援用するものとする。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】米国特許第 7 8 5 1 2 5 2 号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明の一つの態様に関する試剤は、該試剤が中間体を発生させることと、脱離基の脱離によって生成物が該中間体から形成され得ることと、を特徴とする。

【 0 0 0 7 】

本発明の一つの態様に関する試剤は、該試剤が第 1 原子と第 2 原子との間の多重結合の形成及び該第 2 原子に結合した脱離基の脱離を伴って、生成物を発生させることが可能であり、該第 2 原子が酸素原子でないことを特徴とする。

10

【 0 0 0 8 】

本発明の一つの態様に関する試剤は、該試剤が第 1 原子と第 2 原子との間の多重結合の形成及び該第 2 原子に結合した脱離基の脱離を伴って、生成物を発生させることが可能であり、該第 2 原子が第 1 4 族元素の原子であることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

本発明の一つの態様に関する組成物は、上記の試剤のいずれか 1 つと、該試剤によって向上された化学種を発生する前駆体と、を含む。

【 0 0 1 0 】

上記組成物に関し、上記組成物は、上記化学種と反応することができるポリマーをさらに含むことが好ましい。

20

【 0 0 1 1 】

上記組成物に関し、上記化学種は酸又は塩基であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明の一つの態様に関するデバイスを製造する方法は、上記組成物のいずれか 1 つを使用することを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

本発明の一つの態様に関するデバイスを製造する方法は、基板に上記組成物の溶液に塗布して上記組成物を含む塗膜を上記基板上に形成することと、上記塗膜の第 1 部分を第 1 電磁線及び第 1 粒子線のうち少なくとも 1 つによって照射し、同時に該塗膜の第 2 部分を第 1 電磁線及び第 1 粒子線のうちの少なくとも 1 つによって照射しないような、第 1 電磁線及び第 1 粒子線の少なくとも 1 つによる塗膜の第 1 露光と、第 2 電磁線及び第 2 粒子線のうちの少なくとも 1 つによる該塗膜の第 2 露光と、を含む。

30

【 0 0 1 4 】

上記方法に関し、該方法は、第 1 部分を除去することをさらに含むことが好ましい。

【 0 0 1 5 】

上記方法に関し、第 1 部分が存在する該基板の第 3 部分をエッチングするように、該基板をエッチングすることをさらに含むことが好ましい。

【 0 0 1 6 】

上記方法に関し、波長が第 1 波長である第 1 電磁線；波長が第 2 波長である第 2 電磁線；及び第 1 波長が第 2 波長より短いことが好ましい。

40

【 0 0 1 7 】

上記方法に関し、第 1 波長が 1 5 n m 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

上記方法に関し、第 1 波長が 1 5 n m 以下であり；該第 2 波長が 3 0 0 n m 以上であることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

上記方法に関し、第 2 露光をマスクなしで行うことが好ましい。

【 0 0 2 0 】

上記方法は、本発明の一つの態様に関する装置を使用して行われる。

50

【 0 0 2 1 】

酸等の化学種の発生を向上させる試剤及び組成物が、本発明で開示されている。典型的に、かかる試剤は、前駆体からのブロンステッド酸又は塩基の発生を促進する。さらに、かかる試剤は、ルイス酸及び塩基の発生に適用することができる。典型的に、かかる試剤は、アリールメチル基、有機シリル基及び有機スズ基等の脱離基を有し、水素原子を引き抜かせることによりベンジル型ラジカル及びジアリールメチル型ラジカル等の中間体を発生させる。

【 0 0 2 2 】

かかる脱離基はカチオンを安定化させるので、ベンジル型ラジカル及びジアリールメチル型ラジカルに対応するカチオンが、かかるラジカルからの電子放出によって形成される。さらに、少なくとも1個の二重結合を有する生成物が、脱離基の離脱によって形成される。かかる生成物は、拡張共役長を有し、より長い波長での吸収を示す。それゆえ、かかる生成物は、より長い波長のための光増感剤として作用し得る。

10

【 0 0 2 3 】

上記電子放出は、電子受容体の存在下で向上させることができる。通常、フォトレジストに含有される複数の光酸発生剤(PAG)は、電子受容体として作用することができ、電子を受容することによって発生する。したがって、上記試剤は、フォトレジスト用の酸発生向上剤(AGE)として利用できる。

【 0 0 2 4 】

本発明の1つの態様の概念をポリエン生成物を形成する試剤に適用できるため、照射への使用が所望される光の波長に対応して、試剤を設計することができる。つまり、かかる試剤がフォトレジスト用AGEとして利用される場合、かかる試剤によって、デバイス製造プロセスの自由度を高くすることができる。

20

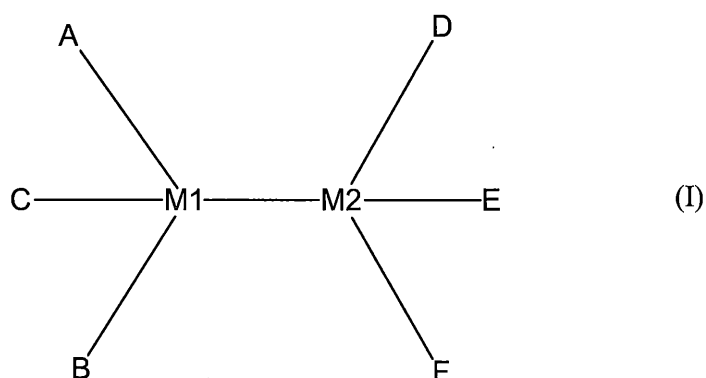
【 0 0 2 5 】

上記脱離基は、保護基を脱保護する化学種として作用し得る。典型的に、有機シリル化合物からの脱離によって発生したシリルカチオンは、エーテル及びエステルを分解することができる。ゆえに、保護基の脱保護は、PAGから発生した酸と共に脱離基によって向上し得る。

【 0 0 2 6 】

【 化 1 】

30



40

【 0 0 2 7 】

本発明の1つの態様に関連する試剤は、上の構造によって表され、且つ、M1及びM2はそれぞれ第14族又は第15族の元素であり；A、B及びCのうちの少なくとも1つは水素原子であり；D、E及びFのうちの少なくとも1つは第14族又は第15族の元素を含むことを特徴とする部分を有する。

【 0 0 2 8 】

より具体的には、A、B及びCの少なくとも1つはアリール基であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

50

D、E及びFのうちの少なくとも1つは、第14族元素を含むことが好ましい。かかる試剤の典型的な例は、有機シリル基、有機ゲルミル基又は有機スズ基を有する。それらはベータカチオンを安定化させ、優れた脱離基である。アリールメチル基も脱離基として使用することができる。

【0030】

少なくとも1つのD、E及びFは、アリール基であるか、又は多重結合を含むことができる。例えばアリール基又は多重結合がA、B及びCのうちの少なくとも1つ並びにD、E及びFのうちの少なくとも1つの脱離によって形成されたM1とM2との間の多重結合と共に拡張共役長を形成するように、D、E又はFはアリール基又は多重結合を含むことができる。

10

【0031】

上記試剤に関し、化学式におけるCの第1脱離が発生し得ること；及び化学式におけるFの第2脱離が発生し得ることが好ましい。

【0032】

第2脱離が第1脱離の後に発生することが好ましい。

【0033】

上記試剤に関し、該試剤が、第1脱離及び第2脱離によって化学式IにおけるM1とM2との間の多重結合を形成できることが好ましい。

【0034】

A、B及びCのうちの少なくとも1つは電子供与基を有する。上記試剤は、独立分子として、及びポリマー鎖に結合した置換基として使用することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0035】

図面において、本発明を実施するための現在考えられる最良の形態を示す。

【0036】

【図1】AGEを含むフォトレジストを用いた集積回路(IC)等のデバイスの製造工程を示す。

【発明を実施するための形態】

【0037】

実験手順：

30

【0038】

以下の例証的な実施例を用いて、本開示をさらに説明する。

実験手順：

【0039】

1, 1, 2 - トリス(4 - メトキシフェニル)エテンの合成

【0040】

トリフェニルホスフィン3.14gをトルエン10mLに溶解させる。4 - メトキシベンジルブロミド2.00gをトルエン10mLに溶解させ、4 - メトキシベンジルブロミドの溶液を冷却器の上からトリフェニルホスフィン溶液に滴下する。

【0041】

40

混合物が昇温して、固形物が沈殿する。混合物を14時間攪拌して、固形物を濾過によって除去する。トリフェニル(4 - メトキシフェニルメチル)ホスホニウムブロミドをヘキサンで洗浄する。

【0042】

トリフェニル(4 - メトキシフェニルメチル)ホスホニウムブロミドを、丸底フラスコ中の最少量の水に溶解させる。水と同量のトルエンを水に注入する。フェノールフタレイン溶液2滴をフラスコ中に添加する。十分な2.5M NaOHを添加して、混合物を終点に到達させる。トルエン層を回収し、乾燥する。ロータリーエバポレータでトルエンを蒸発させて、4 - 4 - メトキシベンジリデン(トリフェニル)ホスホランを得る。

【0043】

50

攪拌棒を装備した50 mL丸底フラスコに、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン0.50 gを加える。ジクロロメタン20 mLを添加して、氷浴内で10分間攪拌する。ホスホラン0.8 gをゆっくり添加する。添加後、混合物をさらに5時間攪拌し、次に室温まで昇温させる。ジクロロメタンを蒸発させることによって、1,1,2-トリス(4-メトキシフェニル)エテンを得る。

【0044】

1,1,2-トリス(4-メトキシフェニル)-2-トリエチルシリル-エタンの合成(実施例)

【0045】

水和クロロ白金酸(1 g)を氷酢酸2.5 mLに溶解させる。溶液を水3.6 mLで希釈し、次に70℃まで加熱する。ジシアノペンタジエン(1 mL)を添加して、混合物を24時間、室温で攪拌する。粗生成物を濾過して、THFから2回再結晶する。これによりジクロロペンタジエニル白金(II)クロリド(DPPC)0.4 gを得る。

10

【0046】

3口フラスコ中で、窒素保護下にてトリエチルヒドロシラン0.2 g及び1,1,2-トリス(4-メトキシフェニル)エタン0.2 gを無水トルエンに溶解させる。クロロメタン中のDPPCを混合物に添加する。混合物を加熱して、50時間還流させる。混合物をメタノールに添加して、沈殿物を収集する。沈殿物を乾燥させることによって、1,1,2-トリス(4-メトキシフェニル)-2-トリエチルシリル-エタン0.08 gを得る。

20

【0047】

樹脂Aの合成

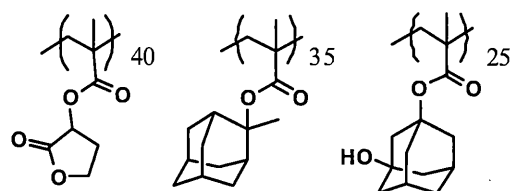
【0048】

-メタクリロイル- -ブチロラクトン5.0 g、2-メチルアダマンタン-2-メタクリレート6.03 g及び3-ヒドロキシアダマンタン-1-メタクリレート4.34 g、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.51 g及びテトラヒドロフラン26.1 gを含有する溶液を調製する。調製した溶液を、フラスコに入れたテトラヒドロフラン20.0 gに、攪拌しながら及び沸騰させながら4時間にわたって添加する。調製溶液の添加後、混合物を加熱して2時間還流させて、室温まで冷却する。ヘキサン160 g及びテトラヒドロフラン18 gを含む混合液に、混合物を激しく攪拌しながら滴下することによって、コポリマーが沈殿する。コポリマーを濾過によって単離する。コポリマーの精製は、真空乾燥と、続いてのヘキサン70 gによる2回の洗浄によって行い、これによりコポリマーの白色粉末8.5 gを得る。

30

【0049】

【化2】



樹脂A

40

【0050】

評価用サンプル(評価サンプル)の調製

【0051】

評価サンプル1は、樹脂A 300 mg、光酸発生剤としての4,4'-ジ-(t-ブチフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート36.7 mg及び指示薬としてのクマリン6 15.0 mgをシクロヘキサノン2000 mgに溶解することによって

50

調製する。

【 0 0 5 2 】

評価サンプル 2 は、実施例 1 6 . 0 m g 、樹脂 A 3 0 0 m g 、光酸発生剤としての 4 , 4 ' - ジ - (t - ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート 3 6 . 7 m g 及び指示薬としてのクマリン 6 1 5 . 0 m g をシクロヘキサノン 2 0 0 0 m g に溶解することによって調製する。

【 0 0 5 3 】

光酸発生の効率の評価

【 0 0 5 4 】

評価サンプル 1 及び 2 のスピンコーティングによって 4 インチの水晶ウェハ上に各塗膜を形成する。各塗膜を、電子ビームリソグラフィ装置により、量が 0 、 1 0 、 2 0 、 3 0 及び 4 0 $\mu\text{C} / \text{cm}^2$ の出力の電子ビームに露光させる。電子ビーム露光に続き、電子ビームの各量によって発生するプロトン化クマリン 6 の量に相当する 5 3 4 n m での吸光度をプロットすることによって塗膜それぞれに対する効率を得る。

10

【 0 0 5 5 】

表 1 は、評価サンプル 1 及び 2 の相対酸発生効率を示す。表 1 では、評価サンプル 1 の酸発生効率が基準として用いられる。表 1 に示すように、酸発生効率が実施例 1 の添加によって改善する。つまり、実施例 1 は、酸発生向上剤 (A G E) として作用する。

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

20

サンプル 1 及び 2 の相対酸発生効率

	相対酸発生効率
評価サンプル 1	1.0
評価サンプル 2	1.3

【 0 0 5 7 】

結果から分かるように、還元能を有する反応中間体は酸発生効率を向上させるものと思われる。

30

【 0 0 5 8 】

感度評価

【 0 0 5 9 】

S i ウェハに評価サンプル 2 を塗布する前に、ヘキサメチルジシラザン (H M D S 、東京化成工業) を S i ウェハ表面に 2 0 0 0 r p m で 2 0 秒間スピンコートし、 1 1 0 ° で 1 分間ベークする。次いで、評価サンプル 2 を H M D S で処理した該 S i ウェハ表面に 4 0 0 0 r p m で 2 0 秒間スピンコートし、塗膜を形成する。

【 0 0 6 0 】

上記塗膜のプリベークを 1 1 0 ° で 6 0 秒間行う。次いで、評価サンプル 2 の塗膜を電子ビーム (E B) 放射源から出力される E B で露光する。E B 露光後、U V 光で上記塗膜の照射を周囲条件で行う。U V 光露光後、露光後ベーク (P E B) を 1 0 0 ° で 6 0 秒間行う。上記塗膜を N M D - 3 (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2 . 3 8 % 、東京応化工業) を用いて 2 5 ° で 6 0 秒間現像し、脱イオン水で 1 0 秒間すすぐ。膜厚測定器具で測定した塗膜の厚さはおよそ 1 5 0 n m である。

40

【 0 0 6 1 】

ビームドロー (東京テクノロジー) を有する 3 0 k e V 電子ビームリソグラフィ (E B L) システム J S M - 6 5 0 0 F (J E O L 、ビーム電流 : 1 2 . 5 p A 、 < 1 E - 4 P a) 、及び、F L - 6 B L (輝線は主に 3 2 0 n m から 3 8 0 n m である、東芝) を用いた U V 露光を用いて、塗膜の厚みがゼロでない 2 μm のラインと塗膜の厚みがゼロである 2 μm のスペースとによって構成されたパターンを形成するためのドーズを測定すること

50

で、感度（ E_0 感度）を評価する。

【0062】

たとえUV露光がマスクなしで行われたとしても、 $2\mu\text{m}$ のスペースはEB源で露光された塗膜の部分に形成される。これは、評価に用いられるPAG及びPAG部分が320nmから380nmの範囲でほとんど吸収を示さないため、UV光に対する光増感剤として作用する生成物がEB露光された部分に生成されていることを示す。

【0063】

【表2】

評価サンプル2に対するEB及びUV露光による E_0 光のドーズ

10

	E_0 総ドーズ	
	EB ドーズ [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	UV ドーズ [mJ/cm^2]
評価サンプル2	23	0
	15	500
	5	2000

【0064】

20

表2は、実施例1を含有する評価サンプル2を測定した E_0 感度に対応するドーズサイズを示す。表2は、EB露光のドーズがUV光露光のドーズの増加により減少することを示している。

【0065】

ジアリールメチルラジカルは、EB露光によって評価サンプル2の実施例1から形成され、ジアリールメチルラジカルは酸化されて、トリエチルシリル基の脱離によって対応するエテンを形成する。エテンである、1,1,2-トリス(4-メトキシフェニル)エテン(TA)は、UV光によって励起されて、PAGの酸生成を向上させるために増感剤として作用し得る。典型的に、かかるエタンは、波長が300nm以上であるUV光によって励起させることができる。

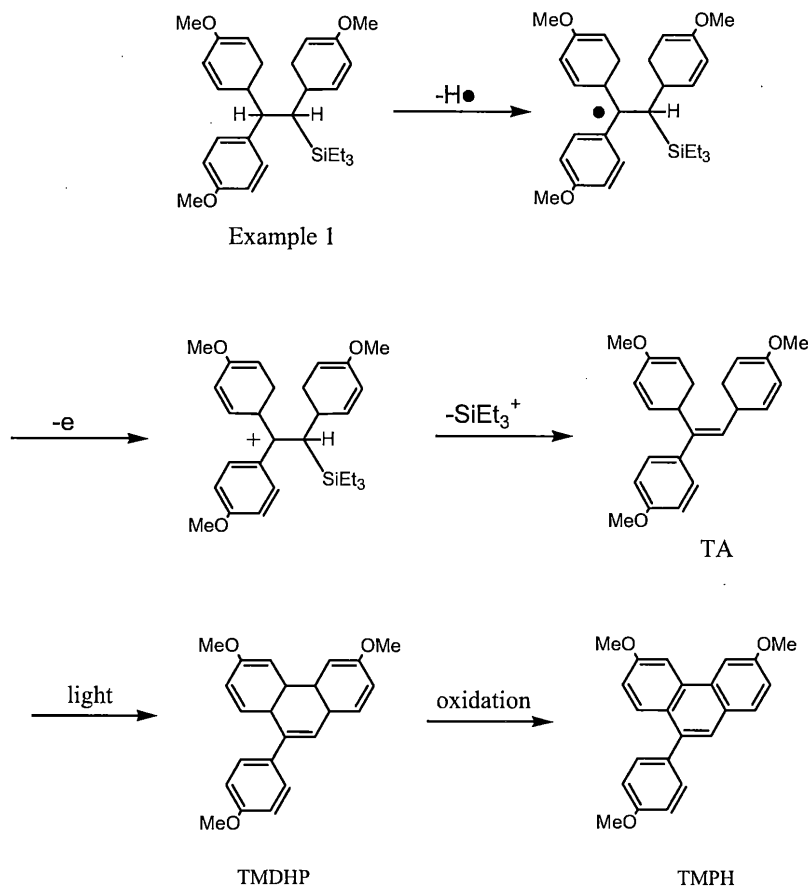
30

【0066】

1,1,2-トリス(4-メトキシフェニル)エテン(TA)のさらなる光反応は、酸素又は酸化剤の存在下で容易に酸化される、対応するジヒドロフェナントレン(TMHP)を形成し、フェナントレン(TMPPH)を形成する。フェナントレン誘導体も、増感剤として使用できる。つまり、より長い波長光の照射を大気中で行うことができる。

【0067】

【化 3】



10

20

【 0 0 6 8 】

図 1 は、上の手順による工程によって得た A G E としての実施例 1 を含むフォトレジストを使用する、集積回路（ I C ）等のデバイスの製造工程を示す。

【 0 0 6 9 】

30

シリコンウェハを準備する。酸素ガス存在下でシリコンウェハを加熱することによってシリコンウェハの表面を酸化する。

【 0 0 7 0 】

A G E、樹脂 A 及び P A G を含む化学増幅組成物（ C A R ）の溶液を、スピンコーティングにより S i ウェハ表面に塗布し、塗膜を形成する。上記塗膜をプレバークする。

【 0 0 7 1 】

S i ウェハのプレバーク後に、E U V 光（又は電子ビーム）によって上記塗膜の照射を行う。

【 0 0 7 2 】

上記塗膜の E U V 照射後に、波長が 3 0 0 n m 以上である光により塗膜の照射を行う。かかる光は、A G E から生成されるエテン誘導体を励起することができる。

40

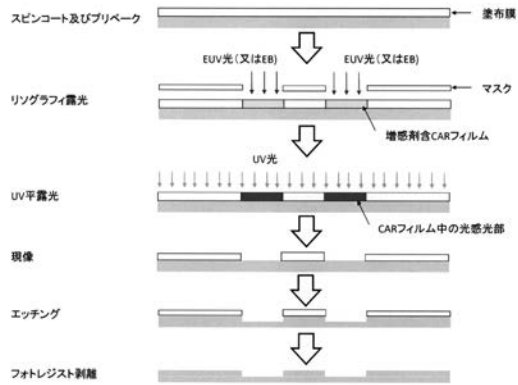
【 0 0 7 3 】

プレバークの後に、上記塗膜の現像を行う。上記塗膜及びシリコンウェハをプラズマに露光させる。その後、残存する膜を除去する。

【 0 0 7 4 】

集積回路等の電子デバイスを、図 1 に示す工程を利用して製造する。上記塗膜の照射時間が短縮されるため、既存のフォトレジストと比べて、照射によるデバイスの劣化が抑制される。

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成27年12月25日(2015.12.25)

【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

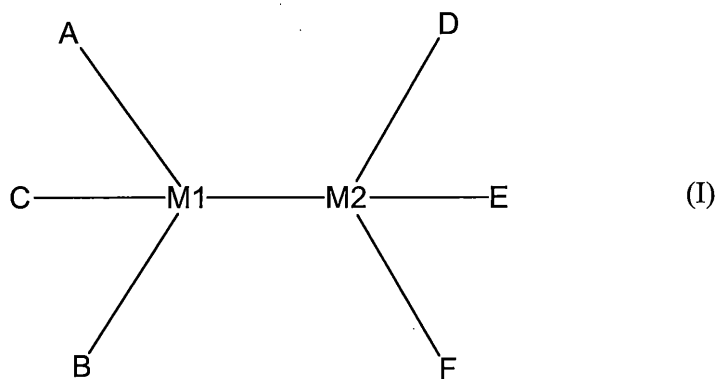
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式 I によって表される部分を有する試剤であって、

【化 1】



式中、化学式 I における M 1 及び M 2 がそれぞれ第 1 4 族又は第 1 5 族の元素であり、
化学式 I における A、B 及び C のうちの少なくとも 1 つが水素原子であり、

前記試剤が、波長が15nm以下の光による第1露光により中間体を発生させた後、第1脱離及び第2脱離により該中間体から生成物を形成し、

前記生成物は、波長が300nm以上の光による第2露光により励起される、試剤。

【請求項2】

上記化学式IにおけるFが有機シリル基、有機ゲルミル基又は有機スズ基のうちの1つである、請求項1に記載の試剤。

【請求項3】

前記第1脱離が前記化学式IにおけるCの脱離により起こり得；前記第2脱離が前記化学式IにおけるFの脱離により起こり得る、請求項1又は2に記載の試剤。

【請求項4】

上記化学式IにおけるD、E及びFのうちの少なくとも1つが第14族又は第15族の元素を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の試剤。

【請求項5】

前記第1脱離及び前記第2脱離によって化学式IにおけるM1とM2との間の多重結合を形成し得る、請求項3に記載の試剤。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の試剤と前駆体とを含み、前記試剤は前記前駆体からの化学種の発生を向上させる組成物。

【手続補正書】

【提出日】平成28年6月23日(2016.6.23)

【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

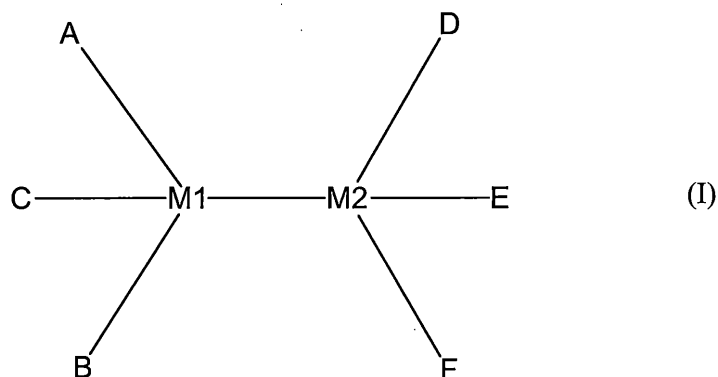
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式Iによって表される部分を有する試剤であって、

【化1】



式中、化学式IにおけるM1及びM2がそれぞれ第14族又は第15族の元素であり、化学式IにおけるA、B及びCのうちの少なくとも1つが水素原子であり、

前記試剤が、波長が15nm以下の光による第1露光により中間体を発生させた後、第1脱離及び第2脱離により該中間体から生成物を形成し、

前記生成物は、波長が300nm以上の光による第2露光により励起される、試剤。

【請求項2】

上記化学式IにおけるFが有機シリル基、有機ゲルミル基又は有機スズ基のうちの1つである、請求項1に記載の試剤。

【請求項 3】

前記第 1 脱離が前記化学式 I における C の脱離により起こり得；前記第 2 脱離が前記化学式 I における F の脱離により起こり得る、請求項 1 又は 2 に記載の試剤。

【請求項 4】

上記化学式 I における D、E 及び F のうちの少なくとも 1 つが第 14 族又は第 15 族の元素を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の試剤。

【請求項 5】

前記第 1 脱離及び前記第 2 脱離によって化学式 I における M 1 と M 2 との間の多重結合を形成し得る、請求項 3 に記載の試剤。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の試剤と前駆体とを含み、前記試剤は前記前駆体からの化学種の発生を向上させる組成物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
PCT/JP2014/003451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C09K3/00(2006.01) i, G03F7/004(2006.01) i, G03F7/039(2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C09K3/00, G03F7/004, G03F7/039 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2014 Registered utility model specifications of Japan 1996-2014 Published registered utility model applications of Japan 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-101277 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., Ltd.,) 2013.05.23, Full text & US 2013/0115554 A1 & KR 10-2013-0051887 A & TW 201335697 A	1-20
A	JP 2013-068646 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.,) 2013.04.18, Full text & US 2013/0071789 A1 & KR 10-2013-0031212 A	1-20
A	JP 11-231542 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 1999.08.27, Full text & US 6171755 B1 & EP 919867 A2 & DE 59808434 D	1-20
A	JP 2002-311586 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.,) 2002.10.23, Full text (No Family)	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 19.09.2014		Date of mailing of the international search report 30.09.2014
Name and mailing address of the ISA/IP Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer TAIICHI KOTSUMA Telephone No. +81-3-3581-1101 Ext. 3483
		4V 3408

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/003451

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 04-165359 A (HITACHI, LTD.) 1992.06.11, Full text (No Family)	1-20
A	WO 2004/012012 A1 (HITACHI, LTD.) 2004.02.05, Full text & US 2006/0105273 A1	1-20
A	JP 2010-151999 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORPORATION) 2010.07.08, Full text (No Family)	1-20
A	JOHN J.EISCH et.al., 1,n-TRIORGANOSILYL MIGRATIONS IN THE REARRANGEMENTS OF SILYL-SUBSTITUTED ORGANOLITHIUM COMPOUNDS, Journal of Organo Metallic Chemistry, 225(1), 1982, 5-23	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/003451

(1) In claim 1-15, "a reagent, wherein: ..." are quite broad concept and a huge number of compounds correspond to them.

However, what is disclosed in the description is only "1, 1, 1-tris(4-methoxyphenyl)-2-triethylsilyl-ethane"

Therefore, claims 1-15 lack sufficient support in the description as required by Article 6 PCT, since the scope of claims 1 is broader than justified by the description and drawing.

Thus, this international search report has not established except for the "1, 1, 1-tris(4-methoxyphenyl)-2-triethylsilyl-ethane", which is supported by the description and examples.

(2) In claim 16-20, "A reagent, the reagent being characterized that: ..." are quite broad concept and a huge number of compounds correspond to them.

However, what is disclosed in the description is only "1, 1, 1-tris(4-methoxyphenyl)-2-triethylsilyl-ethane"

Therefore, claims 16-20 lack sufficient support in the description as required by Article 6 PCT, since the scope of claims 1 is broader than justified by the description and drawing.

(3) The term "a first atom" and "a second atom" used in Claim 2 render the definition of the subject matter of said claim unclear for the following reason: The definition of "a first" and "a second" is unclear.

(4) In claim 4, "chemical species" is quite broad concept and a huge number of compounds correspond to them.

However, what is disclosed in the description is only an acid.

Therefore, claims 4-15 lack sufficient support in the description as required by Article 6 PCT, since the scope of claims 4-15 is broader than justified by the description and drawing.

(5) The phrase "the first portion" used in claim 9 is wrong.

(6) The chemical formula I in claims 16-20 is unclear for the following reason: A-F are not clearly defined.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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