

(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2020-530199

(P2020-530199A)

(43) 公表日 令和2年10月15日(2020.10.15)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
H01L 21/316 (2006.01)	H01L 21/316	X	2H196
C23C 16/40 (2006.01)	C23C 16/40		4HO49
C07F 7/22 (2006.01)	C07F 7/22	C S P M	4KO30
G03F 7/40 (2006.01)	G03F 7/22	H	5FO58
G03F 7/42 (2006.01)	G03F 7/40	5 1 1	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁) 最終頁に続く

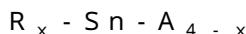
(21) 出願番号	特願2020-505377 (P2020-505377)	(71) 出願人	517377710 シースター ケミカルズ アンリミティッド ライアビリティ カンパニー カナダ V8L 5Z6 ブリティッシュコロンビア州 シドニー ヘンリー アベニュー ウエスト 2061
(86) (22) 出願日	平成30年7月31日 (2018.7.31)	(74) 代理人	100097043 弁理士 浅川 哲
(85) 翻訳文提出日	令和2年3月24日 (2020.3.24)	(74) 代理人	100128071 弁理士 志村 正樹
(86) 國際出願番号	PCT/CA2018/050933	(72) 発明者	オデドラ・ラジェッシュ カナダ V8S 5C3 ブリティッシュコロンビア州 ピクトリア リンクリーズ アベニュー 714
(87) 國際公開番号	W02019/023797		
(87) 國際公開日	平成31年2月7日 (2019.2.7)		
(31) 優先権主張番号	2975104		
(32) 優先日	平成29年8月2日 (2017.8.2)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	カナダ(CA)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高純度酸化スズの堆積のための有機金属化合物及び方法

(57) 【要約】

本明細書には、高純度酸化スズの堆積に有用な化合物が開示される。更に、この化合物を使用した酸化スズ膜の堆積の方法が開示される。この膜は、高コンフォーマル性と高エッチング選択性を示し、光学的に透明である。この化合物は以下の式で表される。



ここで、Aは、(Y_aR'_z)及び3員から7員の窒素含有複素環式基からなる群から選択され、各R基は、1~10個の炭素原子を有するアルキル又はアリール基からなる群から独立して選択され、各R'基は、1~10個の炭素原子を有するアルキル、アシリル、又はアリール基からなる群から独立して選択され、xは、0~4の整数であり、aは、0~1の整数であり、Yは、N、O、S、及びPからなる群から選択され、zは、YがO若しくはSの場合、又はYが存在しない場合には1であり、YがN若しくはPの場合には2である。

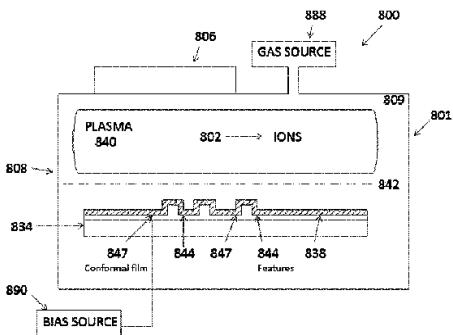


Figure 1: a sectional view of a processing chamber useful for the processes disclosed herein

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 1 の有機金属化合物。

$R_x - Sn - A_4 - x$ 式 I

ここで、

A は、 ($Y_a R' z$) 及び 3 員から 7 員の窒素含有複素環式基からなる群から選択され、

各 R 基は、 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル又はアリール基からなる群から独立して選択され、

各 R' 基は、 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル、 アシル、 又はアリール基からなる群から独立して選択され、

x は、 0 ~ 4 の整数であり、

a は、 0 ~ 1 の整数であり、

Y は、 N、 O、 S、 及び P からなる群から選択され、

z は、 Y が O 若しくは S の場合、 又は Y が存在しない場合には 1 であり、 Y が N 若しくは P の場合には 2 である。

【請求項 2】

A は、 (NR'_2) 基及び 3 員から 7 員の窒素含有複素環式基からなる群から選択される請求項 1 に記載の有機金属化合物。

【請求項 3】

A は (NR'_2) 基である請求項 2 に記載の有機金属化合物。

【請求項 4】

A は、 3 員から 7 員の窒素含有複素環式基である請求項 2 に記載の有機金属化合物。

【請求項 5】

A はピロリジニル基である請求項 8 に記載の有機金属化合物。

【請求項 6】

A_{4-x} は、 (NMe_2)₂ 又は ($NEtMe$)₂ である請求項 1 に記載の有機金属化合物。

【請求項 7】

各 R 基及び R' 基は、 独立して選択された 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の有機金属化合物。

【請求項 8】

各 R 基及び R' 基は、 独立して選択された 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基である、 請求項 4 に記載の有機金属化合物。

【請求項 9】

各 R 基及び R' 基は、 独立して選択された 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基である請求項 5 に記載の有機金属化合物。

【請求項 10】

各 R 及び R' は、 メチル、 エチル、 プロピル、 イソプロピル、 t e r t - ブチル、 イソブチル、 及び n - ブチルからなる群から独立して選択される請求項 6 に記載の有機金属化合物。

【請求項 11】

R 及び R' は、 異なるアルキル基を示す請求項 1 から 6 又は 8 から 12 のいずれかに記載の有機金属化合物。

【請求項 12】

式 I の前記化合物は、 $Me_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $Me_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $t-BuSn(NEtMe)_3$ 、 $i-PrSn(NEtMe)_3$ 、 $n-Pr(NEtMe)_3$ 、 $EtSN(NEtMe)_3$ 、 $i-BuSn(NEtMe)_3$ 、 $Et_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $Me_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $Sn(NEtMe)_4$ 、 $Bu_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $Et_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $Me_2Sn(NEt)_2$ 、 $Sn(\text{ピロリジニル})_4$ 、

10

20

30

40

50

及び Bu_2Sn (ピロリジニル)₂ からなる群から選択される請求項 1 に記載の有機金属化合物。

【請求項 13】

式 I の前記化合物は、 $Me_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $Me_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $Et_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $Me_2Sn(NEt)_2$ 、 Sn (ピロリジニル)₄ 、 及び Bu_2Sn (ピロリジニル)₂ からなる群から選択される請求項 12 に記載の有機金属化合物。

【請求項 14】

式 I の前記化合物は、 $Me_2Sn(NEtMe)_2$ 及び $Me_2Sn(NMe_2)_2$ からなる群から選択される請求項 13 に記載の有機金属化合物。

10

【請求項 15】

式 I の前記化合物は $Me_2Sn(NMe_2)_2$ である請求項 14 に記載の有機金属化合物。

【請求項 16】

請求項 1 から 6 、 8 から 10 、 又は 12 から 15 のいずれかに記載の有機金属化合物と、 Sn を含有する別の有機金属化合物と、 を含む組成物。

【請求項 17】

前記別の有機金属化合物は式 I の化合物である請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 18】

前記別の有機金属化合物は、 $MeSn(NMe_2)_3$ 及び $Sn(NMe_2)_4$ からなる群から選択される請求項 16 に記載の組成物。

20

【請求項 19】

蒸着プロセスによって酸化スズ層を基板に堆積する方法であって、

- a . 表面を覆う O - H 官能基を有する少なくとも 1 つの基板を提供する工程と、
 - b . 請求項 1 から 6 、 8 から 10 、 又は 12 から 15 のいずれかに記載の有機金属化合物を気相中にて前記基板に送る工程と、
 - c . 酸素源を気相中にて前記基板に送り、 前記酸化スズ層を形成する工程と、
 - d . 工程 a から工程 c を繰り返して、 所望の厚さの前記酸化スズ層を生成する工程と、
- を含み、

工程 b 及び c は、 活性化条件下で実施される方法。

30

【請求項 20】

前記活性化条件はプラズマ生成である請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

スペーサ規定ダブルパターニング堆積の方法であって、

(a) 表面を覆う O - H 官能基を有する基板に (フォト) レジスト層を堆積し、 電子ビーム (e ビーム) リソグラフィで前記レジスト内にパターンを形成し、 前記フォトレジストを現像して前記パターンを生じさせる工程と、

(b) 請求項 1 から 6 、 8 から 10 、 又は 12 から 15 のいずれかに記載の有機金属化合物の存在下で、 エネルギー強化型 ALD を使用して、 前記レジストにスペーサ層を堆積する工程と、

40

(c) 反応性イオンエッティング (RIE) 又はイオンミリング (IM) を使用して、 フィーチャーの表層部分を除去する異方性エッティングを実施する工程と、

(d) ウェットエッティング又はプラズマエッティングのいずれかによって、 前記フォトレジストを除去する工程と、

(e) 目的の層へと異方性エッティングを行う工程と、

(f) 前記スペーサを除去し、 前記パターニングされた基板を残す工程と、
を含む方法。

【請求項 22】

多段蒸留を使用して、 請求項 1 から 6 、 8 から 10 、 又は 12 から 15 のいずれかに記載の有機金属化合物を精製する方法。

50

【請求項 2 3】

金属汚染を 1 ppm 未満に抑えるために 2 から 20 段を必要とする請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

金属汚染を 100 ppb 未満に抑えるために 2 から 20 段を必要とする請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 5】

金属汚染を 10 ppb 未満に抑えるために 2 から 20 段を必要とする請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 6】

金属汚染を 1 ppb 以下に抑えるために 2 から 20 段を必要とする請求項 2 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、高純度酸化スズの堆積に有用な有機金属化合物と、かかる有機金属化合物の精製に関する。更に、かかる化合物を使用した高純度酸化スズ膜の堆積の方法が開示される。

【背景技術】**【0002】**

半導体業界では、構造が益々微細化した部品が次々と製造され続けている。そのような半導体デバイスの製造に関して、半導体デバイス性能の維持、又は向上を図るにあたっての、新たな設計及び製造面での課題が浮上している（一例として、導線の細径化や、半導体デバイス内での間隔低減が挙げられる）。高密度、高歩留まり、及び良好なシグナルインテグリティ、更に適切な電力供給を実現する半導体の配線スタックの製造にも課題が伴う。

【0003】

リソグラフィは、主要なパターン転写技術であり、半導体デバイス及び液晶デバイス等の、微細構造を含む多様な電子デバイスの製造に幅広く利用されている。デバイス構造の微細化に合わせ、リソグラフィプロセスで使用されるマスキングパターンも、下層への精确なパターン転写用に最適化が求められる。

【0004】

マルチパターニングリソグラフィは、半導体デバイスの構造密度向上を目的として、フォトリソグラフィ用に開発された各種技術を指す。マルチパターニングの一一種であるダブルパターニングは、複数のマスクと、フォトリソグラフィ工程とにより、特定のレベルの半導体デバイスを製造するものである。ダブルパターニングは、間隔低減、配線の細径化等の利点により、半導体デバイス配線に関する変数と、性能を維持するための配線品質との関係性を変えるものである。

【0005】

近年、業界における問題点を一部解決することを目的として、液浸リソグラフィ方法が提案されている。この方法では、液体屈折率媒体が、レンズと基板上のレジスト膜との間で、少なくともレジスト膜上に設けられるので、純水又はフルオロカーボン不活性液体等の所定の厚さの液体屈折率媒体（屈折率液体、液浸液）を介して、レジスト膜が露光される。この方法では、露光された光の光路空間を、従来のように空気や窒素ガス等の不活性ガスで満たす代わりに、屈折率（n）の大きい液体、例えば純水で満たすことにより、従来使用されている露光波長の光源を使用した場合でも、短波長の光源や高 N A（開口数）のレンズを使用した場合のように、焦点深度を低下させることなく高解像度を実現できる。

【0006】

液浸リソグラフィを採用することにより、解像度と焦点深度が向上したレジストパター

10

20

30

40

50

ンを、既存の露光システムに搭載されたレンズを使用して（つまり、新しい露光システムの購入が不要となるため）、低コストで形成できる。これにより、液浸リソグラフィが大きく注目されている。

【0007】

液浸リソグラフィとマルチパターニングへの移行に伴い、フォトレジスト、B A R C、及びその他の従来のマスキング層の上に堆積するために、コンフォーマルに堆積される新たな種類の材料が必要である。この新しいコンフォーマル堆積層は、次の2つの主要な機能が実現できる。

1) 液浸リソグラフィ液による化学的損傷防止用の透明な保護層（又は「マスク」）として機能できる。この場合、コンフォーマル層は透明である必要があり、パターニングと露光の不利な問題を伴うことなく、リソグラフィプロセスに適用できる必要がある。10

2) 従来技術やアモルファスカーボン等の従来の膜（厚さが増すにつれて透明度が下がる）よりも、エッチング選択性が高い。例えば、マルチパターニングプロセスでは、十分なエッチング保護を実現するために、より厚い（ $> 10,000 \text{ Å}$ ）、したがって透明度のより低いアモルファス炭素層が必要になり得る。金属酸化物コンフォーマル膜であれば、同様の耐エッチング性を実現するために、プラズマエッチングプロセス中に必要なエッチング選択性を維持しながら、透明を保つことができる。

【0008】

滑らかさ、エッチング及び堆積特性、100%段差被覆／コンフォーマル性要件、並びに電気デバイスの製造時及び使用可能全期間中において損傷することが分かっている放射放出の低減のような目的により、安定した化学構造を実現するため、これらプロセスで使用される反応ガスは高純度であることが求められる。20

【0009】

エッチング中、又はリソ浸漬処理中にレジスト保護層として使用されるため、膜も高純度で作製されることが求められる。膜内の不純物は、化学的又は光学的に有害な反応を起こす可能性がある。当該反応は、パターン品質低下を招いたり、デバイス構造の限界寸法に悪影響を及ぼしたりし、統合デバイスの性能を低下させる可能性がある。

【0010】

従来のレジスト組成物は、様々な理由により、液浸リソグラフィプロセスで必ずしも使用可能であるとは限らない。例えば、液浸リソグラフィプロセスでは、露光中にレジスト膜が屈折率液体（液浸液）と直接接触するため、レジスト膜はこの液により化学的損傷を受けやすい。液浸リソグラフィプロセスでの使用に適したレジスト組成物は、露光光に対して透明である必要もある。更に、空気層を介した露光を行うリソグラフィでは、従来のレジスト組成物が有効であっても、液浸リソグラフィでは、液体により特性が変化するため、パターンの十分な解像度を実現できない場合がある。30

【0011】

したがって、益々厳しくなっている業界の要件を満たすことができる改善された透明レジスト保護層が未だに求められている。更に、概説したように、マルチパターニングにはより高い選択性のA L D膜が必要となる。

【発明の概要】

【0012】

本明細書には、高純度酸化スズの堆積に有用な化合物が開示されている。更に、かかる化合物を使用した酸化スズ膜の堆積の方法が開示されている。この膜は、高コンフォーマル性、高エッチング選択性、高硬度及び高弾性係数を示し、光学的に透明である。40

【0013】

化合物には、下記式Iの化合物が含まれる。



式中、

Aは、(Y a R' z)及び3員から7員の窒素含有複素環式基からなる群から選択され

、

10

20

30

40

50

各 R 基は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル又はアリール基からなる群から独立して選択され、

各 R' 基は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル、アシル、又はアリール基からなる群から独立して選択され、

x は、0 ~ 4 の整数であり、

a は、0 ~ 1 の整数であり、

Y は、N、O、S、及び P からなる群から選択され、

z は、Y が O 若しくは S の場合、又は Y が存在しない場合には 1 であり、Y が N 若しくは P の場合には 2 である。

【0014】

更に、かかる化合物を使用した酸化スズの堆積が開示されている。本明細書に開示の方法に式 I の化合物を使用することによって、低温での酸化スズの化学気相堆積 (CVD) 及び原子層堆積 (ALD) が可能になり、金属系不純物が少なく、アルファ放射特性が低く、硬度及び弾性係数が高く、デバイス構造及びトポグラフィに対して 99 % を超える段差被覆（即ち、高コンフォーマル性）を実現する高純度酸化スズからなる膜が生成する。

【0015】

更に、多段蒸留による式 I の化合物の精製が開示されている。この精製によって、所謂「超高純度」化合物がもたらされる。この化合物は、従来の手段によって精製された化合物と比較して金属系不純物の濃度が著しく低い。本明細書に開示したプロセスにかかる超高純度化合物を使用することによって、従来技術で公知のものと比べて特性が改善された膜が生成される。例えば、これらの膜は、密閉特性が改善され、金属系不純物が少なく、かかる金属系不純物による歩留まり損失や長期的信頼性の不具合についても改善される。多段蒸留は、パッケージ化された複数のカラム、複数のトレイを用いた段階蒸留カラム、複数の蒸留カラム、又はその他の種類の多段蒸留の形式によって実施されてもよい。

【0016】

このように生成された酸化スズ膜は、多層パターンング統合技術で使用される従来のマスキング用のコンフォーマル層と比べて高いエッチング選択性を示し、これによりアモルファス炭素、ホウ素ドープされている炭素等の従来の膜と比較してより薄い膜要件に適合できる。

【0017】

一実施形態では、式 I の有機金属化合物において、A は、(NR')₂ 基及び 3 員から 7 員の窒素含有複素環式基からなる群から選択される。一実施形態では、A は、(NR)₂ 基である。一実施形態では、A は、3 員から 7 員の窒素含有複素環式基である。一実施形態では、A は、ピロリジニル基である。一実施形態では、A_{4-x} は、(NMe)₂ 又は (NETMe)₂ である。

【0018】

別の実施形態では、R 基及び R' 基は、独立して選択された 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基である。各 R 基及び R' 基は、独立して選択された 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基であってもよいと考えられる。いくつかの実施形態では、各 R 基及び R' 基は、独立して選択された 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基である。いくつかの実施形態では、R 及び R' は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、イソブチル、及び n - ブチルからなる群から独立して選択される。いくつかの実施形態では、R 及び R' は、異なるアルキル基を示す。

【0019】

一実施形態では、式 I の前記化合物は、Me₂Sn(NMe)₂₂、Me₂Sn(NETMe)₂、t-BuSn(NETMe)₃、i-PrSn(NETMe)₃、n-Pr(NETMe)₃、Et₂Sn(NETMe)₃、Me₂Sn(NETMe)₂、Sn(NETMe)₄、Bu₂Sn(NETMe)₂、Et₂Sn(NMe)₂₂、Me₂Sn(NEt)₂₂、Sn(ピロリジニル)₄、及び Bu₂Sn(ピロリジニル)₂ からなる群から選択される。

10

20

30

40

50

【0020】

いくつかの実施形態では、式Iの前記化合物は、 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 、 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{ピロリジニル})_4$ 、及び $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{ピロリジニル})_2$ からなる群から選択される。

【0021】

いくつかの実施形態では、式Iの前記化合物は、 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 及び $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ からなる群から選択される。

【0022】

いくつかの実施形態では、式Iの前記化合物は、 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ である。

【0023】

いくつかの実施形態では、開示された上述のいずれかの化合物である有機金属化合物と、 Sn を含有する別の有機金属化合物とを含む組成物が提供される。前記別の有機金属化合物は、式Iの化合物であってもよい。

10

【0024】

各種実施形態では、別の有機金属化合物は、 $\text{MeSn}(\text{NMe}_2)_3$ 及び $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ からなる群から選択される。

【0025】

蒸着プロセスによって酸化スズ層を基板に堆積する方法が開示される。該方法は、
 (a) 表面を覆うO-H官能基を有する少なくとも1つの基板を提供する工程と、
 (b) 請求項1から6、8から10、又は12から15のいずれかに記載の有機金属化合物を気相中にて前基基板に送る工程と、
 (c) 酸素源を気相中にて前記基板に送り、前記酸化スズ層を形成する工程と、
 (d) 工程aから工程cを繰り返して、所望の厚さの前記酸化スズ層を生成する工程と、
 (e) 工程b及びcは、活性化条件下で実施される。

20

【0026】

ある実施形態では、前記活性化条件はプラズマ発生である。

【0027】

更に、スペーサ規定ダブルパターニング堆積の方法が開示される。該方法は、
 (a) 表面を覆うO-H官能基を有する基板に(フォト)レジスト層を堆積し、電子ビーム(eビーム)リソグラフィで前記レジスト内にパターンを形成し、前記フォトレジストを現像して前記パターンを生じさせる工程と、
 (b) 請求項1から6、8から10、又は12から15のいずれかに記載の有機金属化合物の存在下で、エネルギー強化型ALDを使用して、前記レジストにスペーサ層を堆積する工程と、
 (c) 反応性イオンエッティング(RIE)又はイオンミリング(IM)を使用して、フィーチャーの表層部分を除去する異方性エッティングを実施する工程と、
 (d) ウェットエッティング又はプラズマエッティングのいずれかによって、前記フォトレジストを除去する工程と、
 (e) 目的の層へと異方性エッティングを行う工程と、
 (f) 前記スペーサを除去し、前記パターニングされた基板を残す工程と、

30

を含む。

【0028】

一実施形態では、多段蒸留を使用して有機金属化合物を精製する方法が開示される。一実施形態では、金属汚染を1ppm未満に抑えるために、2から20段を必要とする。一実施形態では、金属汚染を100ppb未満に抑えるために、2から20段を必要とする。一実施形態では、金属汚染を10ppb未満に抑えるために、2から20段を必要とする。一実施形態では、金属汚染を1ppb以下に抑えるために、2から20段を必要とする。

40

【0029】

50

本発明の前述やその他の特徴及び本発明の効果は、添付の図面に示された好適な実施形態についての以下の詳細な説明に照らしてより明白になる。理解されるとおり、本発明は、各種の点において本発明から逸脱することなく変形が可能である。したがって、図面及び説明は、本質的に例示を目的とするものであり、これらに限定するためのものではないと解される。

【図面の簡単な説明】

【0030】

図1は、本明細書で開示するプロセスに有用なプロセスチャンバーの一実施形態の断面図を示す。

【0031】

図2は、集積回路の製造過程における各段階での基板の概略断面図を示す。

【0032】

図3は、酸化スズ膜を堆積する方法を示すプロセスフローチャートである。

【0033】

図4は、スペーサ規定ダブルパターニング技術の概略図である。

【0034】

図5は、 $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ のNMRスペクトルを示す。

【0035】

図6は、 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ のNMRスペクトルを示す。

【0036】

図7は、 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Ne}\text{tMe})_2$ のNMRスペクトルを示す。

【0037】

図8は、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ のNMRスペクトルを示す。

【0038】

図9は、 Me_2SnEt_2 のNMRスペクトルを示す。

【0039】

図10は、 Me_4Sn のNMRスペクトルを示す。

【0040】

図11は、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ のNMRスペクトルを示す。

【0041】

図12は、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ のNMRスペクトルを示す。

【0042】

図13は、 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ のNMRスペクトルを示す。

【0043】

図14は、 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Ne}\text{t}_2)_2$ のNMRスペクトルを示す。

【0044】

図15は、 Sn (ピロロジニル)₄のNMRスペクトルを示す。

【0045】

図16は、 Bu_2Sn (ピロロジニル)₂のNMRスペクトルを示す。

【0046】

図17は、 Et_2Sn (ピロロジニル)₂のNMRスペクトルを示す。

【0047】

図18は、 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ のNMRスペクトルを示す。

【0048】

図19は、 $\text{tBuSn}(\text{NMe}_2)_3$ のNMRスペクトルを示す。

【0049】

図20は、 $(\text{NMe}_2)_4\text{Sn}$ のエタノールとの反応のNMRを示す。

【0050】

図21は、 $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ の水との反応のNMRを示す。

【0051】

10

20

30

40

50

図22は、 $Bu_2Sn(OAc)_2$ のメタノールとの反応のNMRを示す。

【0052】

図23は、 $Bu_2Sn(OMe)_2$ の酢酸との反応のNMRを示す。

【0053】

図24は、 $Bu_2Sn(NMe_2)_2$ のメタノールとの反応のNMRを示す。

【0054】

図25は、200での加熱前後の Me_4Sn のNMRを示す。

【0055】

図26は、200での加熱前後の $Et_2Sn(NMe_2)_2$ のNMRを示す。

【0056】

図27は、150での加熱前後の $Me_2Sn(NMe_2)_2$ のNMRを示す。

【0057】

図28は、式Iの例示的化合物の分解温度を示す。

【0058】

図29は、多段蒸留装置の概略図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0059】

下記式Iの有機金属化合物が開示される。



式中、

A は、 $(Y_a R' z)$ 及び3員から7員の窒素含有複素環式基からなる群から選択され、

各 R 基は、1~10個の炭素原子を有するアルキル又はアリール基からなる群から独立して選択され、

各 R' 基は、1~10個の炭素原子を有するアルキル、アシル、又はアリール基からなる群から独立して選択され、

x は、0~4の整数であり、

a は、0~1の整数であり、

Y は、N、O、S、及びPからなる群から選択され、

z は、 Y がO若しくはSの場合、又は Y が存在しない場合には1であり、 Y がN若しくはPの場合には2である。

【0060】

式Iの化合物は、 R が1~10個の炭素原子を有するアルキル及びアリール基からなる群から選択されたものを含む。特定の化合物は、 R が1~6個の炭素原子を有するアルキル及びアリール基からなる群から選択されたものである。更に特定のものは、 R が1~4個の炭素原子を有するアルキル及びアリール基からなる群から選択されたものである。かかる化合物の例としては、 R がメチル、エチル、又はブチル基であるものが挙げられる。

【0061】

式Iの化合物は、 R' が1~10個の炭素原子を有するアルキル、アシル、及びアリール基からなる群から選択されたものを含む。特定の化合物は、 R' が1~6個の炭素原子を有するアルキル、アシル、及びアリール基からなる群から選択されたものである。更に特定のものは、 R' が1~4個の炭素原子を有するアルキル、アシル、及びアリール基からなる群から選択されたものである。かかる化合物の例としては、 R' がメチル、エチル基、又はアセチル基であるものが挙げられる。

【0062】

式Iの化合物は、 Y がN、O、S、及びPからなる群から選択されたものを含む。特定の化合物は、 Y がN及びOからなる群から選択されたものである。

【0063】

式Iの化合物は、 x が0~4の整数であるものを含む。特定の実施形態では、 x は1~3の整数である。より好ましくは、 x は2である。

10

20

30

40

50

【0064】

式Iの化合物は、Aが、アジリジニル、ピロリジニル、及びピペリジニル等の3員から7員の窒素含有複素環式基であるものを含む。特定の化合物は、Aがピロリジニル又はピペリジニル基である。

【0065】

式Iの化合物は、Rがアルキル基であり、AがNR₂基であり、R'がアルキル基であるものを含む。特定の化合物は、R及びR'が異なるアルキル基を示すものである。

【0066】

式Iの化合物は、良好な反応性を示し、さらに熱安定性が良好である。したがって、分解を生じることなく、化合物を堆積チャンバーに供給することが可能である。（分解が生じると、堆積膜が不均一となる）。本発明の化合物の示す優れた安定性、反応性プロファイルは更に、成長チャンバーに供給する材料の量を低減（少ない材料の方が経済的である）し、サイクル短縮を実現できることを意味する（チャンバー内に残存し、プロセスの最後にポンプで排出される材料の量が少なくなるため）。したがって、より厚い膜を短時間で堆積できるため、スループットが向上する。更に、ALDは、式Iの化合物を使用して、当技術分野のプロセスよりもはるかに低い温度で（又はより広い温度範囲で）実行可能である。また、熱安定性は更に、合成後に材料が大幅に精製し易くなり、取扱いが簡単になることを意味している。

10

【0067】

かかる化合物は、液浸リソグラフィで使用されるレジスト層を封止及び保護するのに有用である（即ち、「マスク」として機能する）。したがって、本明細書に開示される化合物は、フォトレジスト又は他の有機マスキング層上に堆積するのに適した特性を有する透明酸化スズ膜の製造における、液浸リソグラフィ時に、下層の保護に利用できる。これにより、低欠陥密度、改善されたデバイス信頼性、高デバイス密度、高歩留まり、良好なシグナルインテグリティ、適切な電力供給等の業界の要件に対して、改善された半導体デバイス性能を有するデバイスが製造可能となる。

20

【0068】

更に、本明細書に開示の方法に式Iの化合物を使用することによって、低温での酸化スズの化学気相堆積（CVD）及び原子層堆積（ALD）が可能になり、金属系不純物が少なく、アルファ放射特性が低く、デバイス構造及びトポグラフィに対して99%を超える段差被覆（即ち、高コンフォーマル性）を実現する高純度酸化スズからなる膜が生成される。

30

【0069】

図1は、CVD（化学気相堆積）、ALD（原子層堆積）、エッティング、基板へのドーピントの添加に適したプロセスチャンバー800の一実施形態の断面図を示す。本明細書の教示に従った利用に適用され得る適切なプロセスチャンバーとしては、集積回路製造で一般的に利用されるものが挙げられる。本明細書に開示される1つ以上の発明の特徴により、多様なプロセスチャンバーが有利に適用されると考えられる。本明細書に記載のプロセスチャンバー800は、プラズマ堆積装置として利用可能である。プロセスチャンバー800は、堆積、エッティング、ドーピングシステムも更に包含し得るが、これらに限定されない。プロセスは、熱蒸着若しくはプラズマ堆積、又はエッティングメカニズムの何れかを利用してもよい。また、堆積装置は、基板に多数の異なる材料を堆積又はエッティング可能である。当該プロセスの一つとして、コンフォーマルな酸化スズを、半導体基板等の基板上に堆積することが挙げられる。この場合、様々な光の波長に対して膜が透明であること、堆積コンフォーマル性、金属不純物の少ない酸化スズ、膜の粗さが低い、下層にするエッティング選択性の高さのような望ましい物理特性が実現される。

40

【0070】

プロセスチャンバー800は、内部処理領域809を画定するチャンバー本体801を有してもよい。プロセスチャンバー800内には基板保持部834が配置される。指向性プラズマ処理時に、フィーチャー844が形成された基板838が、基板保持部834上

50

に配置されてもよい。基板 838 は、半導体ウェハー、フラットパネル、ソーラーパネル、ポリマー基板を含み得るが、これらに限定されない。半導体ウェハーは適宜、直径 200 ミリメートル (mm)、300 ミリメートル (mm)、450 ミリメートル (mm)、又はその他大きさのディスク形状を有してもよい。

【0071】

プロセスチャンバー 800 内にプラズマ 840 を発生するように構成された RF プラズマ源 806 が、チャンバー本体 801 に結合される。

【0072】

内部処理領域 809 にガスを供給するため、気体源 888 がプロセスチャンバー 800 に結合される。ガスの例としては、O₂、O₃、NO、NO₂、CO₂、H₂O₂、H₂O 等の酸化体が挙げられるが、これらに限定されない。プラズマ源 806 は、プロセスチャンバー 800 に供給されるガスを励起及びイオン化することで、プラズマ 840 を発生してもよい。別のメカニズムにより、プラズマ 840 内のイオンが、プラズマシース 842 全体に付着してもよい。プラズマ 840 からのイオン 802 をプラズマシース 842 全体に付着させるため、基板 838 にバイアスをかけるように構成されたバイアス源 890 が、基板保持部 834 に結合される。バイアス源 890 は、DC 電圧バイアス信号を供給する DC 電源であってもよいし、RF バイアス信号を供給する RF 電源であってもよい。

10

【0073】

動作時に、工程 1 では、式 I の化合物を含む供給ガスを流してもよい。これにより、フィーチャー 844 の表面が飽和する。次の工程 2 では、上述のような酸化ガスがプラズマでイオン化され、表面 844 上で反応する。これにより、0.1 ~ 2.0 A の、SnO₂ コンフォーマル層又はその他の層（層 847）が形成される。コンフォーマル膜が所望の厚さとなるまで、工程 1 及び 2 が繰り返される。エッチング反応の場合、プロセス工程や、ガス流は、工程 1 で層 844 の化学構成を変更し、続く工程 2 で、変更された表面 844 の薄膜をエッチングするように設計される。ここでも工程 1 及び 2 は、層 844 で所望のとおりエッチング対象が除去されるまで繰り返される。

20

【0074】

さらなる実施形態では、層 844 はフォトレジスト等の有機材料を含んでもよい。当該材料は液浸化学物質に敏感であるため、上述のような化学的損傷又は改質を避けるため、保護層 847 を堆積する必要がある。層 844 は 250、200、150、又は極端な場合 100 超の高温に曝されると、悪影響を受け得る。したがって、層 844 の損傷を避けるため、基板 834 を低温に維持する必要がある。この実施形態では、フィーチャーと層 844 の損傷を避けるため、層 847 は低温で堆積される。この場合、原料ガスは、経済的に妥当な短い処理時間を維持するため、十分な堆積率で化学反応が生じるように選択する必要がある。式 I の化合物は、サイクルあたり 0.2 ~ 2.0 オングストローム / サイクル程度の高い堆積率を実現するような、十分に高い反応率を有する分子の例である。

30

【0075】

本明細書に記載のプロセスは、上述のようなプラズマ源の使用等の活性化条件下で実行される。またプロセスチャンバーは、プラズマ反応を必要とせずに、熱、化学、又はその他適切な活性化プロセスが行われるものであってもよい。又は、プラズマ活性化工程と非プラズマ活性化工程を反復的に実行することで、材料の薄膜を堆積又はエッチングしてもよい。

40

酸化スズ膜堆積用の製造プロセス例

【0076】

図 2 は、酸化スズ膜を生成する集積回路の製造過程における各段階での基板 834 の概略断面図を示す。図 2A に示す基板 834 は、略平坦表面を有してもよい。又は、基板は、パターニングされた構造、溝、孔、又はビアが形成された表面を有してもよい。基板 834 はまた、その上に又はその内部に所望の高さで、構造が形成された略平坦な表面を有

50

してもよい。基板 834 は単体として図示されているが、半導体デバイスの形成に供される、1つ又は複数の材料層が基板 834 に含まれてもよいことが理解されよう。即ち、金属接点、レンチアイソレーション、ゲート、ビットライン、又はその他任意の相互接続構造である。基板構造 850 は、基板 834 と、基板 834 上に形成されたその他材料層を併せて示すものである。

【0077】

基板 834 は、半導体デバイス製造に供される、1つ又は複数の金属層、1つ又は複数の誘電体層、半導体材料、及びそれらの組合せを含んでもよい。例えば、用途に合わせて、基板 834 は酸化物材料、窒化物材料、ポリシリコン材料等を含んでもよい。1つの実施形態では、所望の用途がメモリである場合、基板 834 はシリコン基板材料、酸化物材料、及び窒化物材料を含んでもよく、その間にポリシリコンが挟まれていても挟まれていなくてもよい。

10

【0078】

別の実施形態では、基板 834 は、基板の表面（図示せず）に堆積された複数の交互に配置された酸化物及び窒化物材料（即ち、酸化物 - 窒化物 - 酸化物（ONO））を含んでもよい。各種実施形態では、基板 834 は、複数の交互に配置された酸化物及び窒化物材料、1つ若しくは複数の酸化物又は窒化物材料、ポリシリコン又はアモルファスシリコン材料、アモルファスシリコンと交互に配置された酸化物、ポリシリコンと交互に配置された酸化物、ドープされているシリコンと交互に配置されたドープされていないシリコン、ドープされているポリシリコンと交互に配置されたドープされていないポリシリコン、又はドープされているアモルファスシリコンと交互に配置されたドープされていないアモルファスシリコンを含んでもよい。基板 834 は、膜処理が実施される任意の基板又は材料の表面であってもよい。例えば、基板 834 は、結晶シリコン、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素、窒化ケイ素、歪みシリコン、シリコンゲルマニウム、タンゲステン、窒化チタン、ドープされている又はドープされていないポリシリコン、ドープされている又はドープされていないシリコンウェハー及びパターニングされている又はパターニングされていないウェハー、シリコン・オン・インシュレーター（SOI）、炭素ドープされている酸化ケイ素、窒化ケイ素、ドープされているシリコン、ゲルマニウム、ヒ化ガリウム、ガラス、サファイア、low-k 誘電体、及びこれらの組合せ等の材料であってもよい。

20

【0079】

30

図 2A は、材料層 844 があらかじめ形成された基板構造 850 の断面図である。材料層 844 は、誘電材料、例えば、low-k 炭素含有誘電層、多孔質シリコンオキシカーバイド low-k 又は超 low-k 誘電層等の酸化物層であってもよい。

【0080】

40

図 2B は、図 2A に示す基板構造 850 上に堆積された酸化スズ層 847 を示す。酸化スズ層 847 は後続のエッティングプロセスにおけるパターン転写層又はハードマスクとして有用となり得る。酸化スズ層 847 は、より詳細に後述するように、PEALD（プラズマ強化原子層堆積）等の任意の適切な堆積プロセスで基板構造 850 上に形成される。製造過程で利用されるエネルギー反応性レジスト材料 808 の化学エッティングによっては、エネルギー反応性レジスト材料 808 形成前に、酸化スズ層 847 上に任意のキャッピング層（図示せず）を形成してもよい。任意のキャッピング層は、酸化スズ層 847 にパターンを転写する際に、酸化スズ層 847 のマスクとして機能し、エネルギー反応性レジスト材料 808 からアモルファス炭素層 847 を保護する。

【0081】

50

図 2B に示すように、エネルギー反応性レジスト材料 808 は、酸化スズ層 847 上に形成される。所望の厚さの層になるまで、スピンドルテイングで基板上にエネルギー反応性レジスト材料 808 を形成してもよい。エネルギー反応性レジスト材料の多くは、約 450 nm 未満、用途によっては 245 nm 又は 193 nm の紫外線（UV）照射に強く反応する。エネルギー反応性レジスト材料 808 は、ポリマー材料、又は炭素系ポリマーであってもよい。

【 0 0 8 2 】

マスク等のパターニングデバイスを介して、エネルギー反応性レジスト材料808にUVを照射し、その後、エネルギー反応性レジスト材料808を適切な現像機で現像することで、パターンがエネルギー反応性レジスト材料808層に形成される。図2Cに示すように、現像されたエネルギー反応性レジスト材料808には、所定のパターン又は貫通孔840が設けられる。

【 0 0 8 3 】

次に、図2Dを参照すると、エネルギー反応性レジスト材料808に画定されたパターンは、エネルギー反応性レジスト材料808がマスクとして利用されて、酸化スズ層847を通じて転写される。適切な化学エッチング液を利用して、エネルギー反応性レジスト材料808及び材料層844上の酸化スズ層847がエッチングされる。これにより、孔840が材料層844の表面まで延長する。適切な化学エッチング液としては、水素、アンモニア、各種塩素含有分子を含むがこれらに限定されない還元又はハロゲン化化学物質が挙げられる。

10

【 0 0 8 4 】

図2Eを参照すると、パターンは更に酸化スズ層847をハードマスクとして使用して、材料層844を通じて転写される。このプロセス工程では、酸化スズ層847上の材料層844を除去するエッチング液が利用される。材料層844にパターンが形成されると、任意で酸化スズ層847を基板834から剥がしてもよい。

20

堆積プロセスの例**【 0 0 8 5 】**

図3は、ある実施形態に係る酸化スズ膜を堆積する方法を示すプロセスフローチャートである。図2は、集積回路の製造過程における各段階での基板の概略断面図である。

【 0 0 8 6 】

なお、図示の工程の手順に、本明細書に記載の式Iの範囲を限定する意図がないことが理解されよう。本発明の基本的範囲から逸脱することなく、1つ以上の工程を追加、削除、及び/又は順序変更してもよい。

30

【 0 0 8 7 】

方法100は、材料層が堆積された基板を設けるブロック110から開始する。この基板及び材料層は、図2A及び2Bに示す基板834及び材料層844であってもよい。

【 0 0 8 8 】

ブロック120において、式Iの化合物が、金属前駆体源から処理空間内に流される。金属含有前駆体は、十分な時間をかけて、基板表面834に付着できる。その後、酸化体が処理空間内に流される。適切な酸化体としては、気相のH₂O、気相のH₂O₂、O₂、O₃、NO、NO₂、CO、CO₂等の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【 0 0 8 9 】

ブロック130において、処理空間内にプラズマが発生する。これにより、式Iの前記化合物がイオン化酸化ガスに反応して、材料層上に酸化スズ層が形成される。

40

【 0 0 9 0 】

プラズマ強化化学気相堆積(PECVD)プロセス又はプラズマ強化原子層堆積(PEDALD)プロセス等の任意の適切な堆積プロセスにより、酸化スズ層を形成してもよい。又は、上述のプラズマ強化熱分解又は反応プロセスを利用しなくてもよい。代わりに、処理空間内で、炭素含有前駆体、本発明の実施形態の化合物、及び還元剤によるガス混合物に、基板を曝してもよい。その際、空間内は、ガス混合物の熱分解に適した高温に保たれる。有機金属CVD(MOCVD)プロセス及び原子層堆積(ALD)プロセス等のその他堆積プロセスも、金属酸化物堆積に利用できる。

【 0 0 9 1 】

図3のブロック120～130に示すプロセスの一部又は全てを、所望の厚さが得られ

50

るまで繰り返してもよい。プロセスの段階に応じて、酸化スズ層 847 の厚さは変化する。一実施形態において、酸化スズ層 847 は、例えば、約 100 から約 200 等、約 50 から約 500 の厚さを有してもよい。これにより、ハードマスクとして良好な性能（例えば、良好な C D 制御及び構造形状）を持つ酸化スズ層が主要なエッティングプロセスにおいて利用できる。このように得られた酸化スズハードマスクは、深堀り酸化物接触エッティング、DRAM コンデンサモールドエッティング、並びにライン及び / 又はスペースエッティング等の各種用途に利用できる。ライン及びスペースエッティングに利用される場合、即ちシャロ トレンチアイソレーションエッティング用ハードマスク、ゲートエッティング用ハードマスク、ピット線エッティングハードマスクの場合、酸化スズ層は約 100 から約 200 であってもよい。密集領域及び分散領域のエッティング選択性に応じて、層の厚さを調整してもよい。

10

【0092】

所望の厚さの酸化スズ層 847 が材料層 844 に堆積されると、上述のように、エネルギー反応性レジスト材料 808 を酸化スズ層 847 上に形成する堆積プロセス、及び / 又はパターニングプロセス等のさらなるプロセスを実行してもよい。酸化スズ層 847 は、標準的なフォトレジストパターニング技術によりパターニングされてもよい。金属酸化スズ層 847 は、過酸化水素と硫酸を含む溶液を使用して除去してもよい。過酸化水素と硫酸を含む溶液の一つとして、ピラニア溶液、又はピラニア腐食液と呼ばれるものがある。酸化スズ層 847 は更に、水素、重水素、酸素、及びハロゲン（例えば、フッ素又は塩素）を含むエッティング化学物質、例えば Cl_2/O_2 、 CF_4/O_2 、 $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{CF}_4$ 等を利用して除去されてもよい。アルゴン、窒素、ヘリウム、又はそれらの組み合わせ等の適切なバージガスを使用するバージプロセスを上記各プロセス間に実行してもよい。これにより、チャンバーの壁又は他の 1 つ若しくは複数の構成部材上のガス又は副生物の不要な凝縮が防止される。バージプロセスは、RF 電力を印加せずに実行可能である。

20

【0093】

一般的に、酸化スズ層を 300 mm 基板上に形成するのに、次に示すような例示的な堆積プロセスパラメータを利用してもよい。プロセスパラメータとして、ウェハー温度範囲は、ハードマスク膜の用途に応じて、例えば約 200 から約 500 のように、約 25

から約 700 の範囲内であってもよい。チャンバー内圧力は、例えば、約 2 Torr 及び約 10 Torr の間のように、約 1 Torr から約 20 Torr であってもよい。酸化スズ含有前駆体の流量は、例えば、約 400 sccm と約 2,000 sccm の間のように、約 100 sccm から約 5,000 sccm であってもよい。液体源が利用される場合、前駆体流は約 50 mg / 分から約 1000 mg / 分の間であってもよい。ガス源が利用される場合、前駆体流は、例えば約 200 sccm から約 600 sccm のように、約 200 sccm から約 5000 sccm の間であってもよい。希釈ガスの流量は、個別に、例えば約 2,000 sccm から約 10,000 sccm のように、約 0 sccm から約 20,000 sccm の範囲内であってもよい。プラズマ発生ガスの流量は、個別に例えば約 200 sccm から約 2,000 sccm のように、約 0 sccm から約 20,000 sccm であってもよい。金属含有前駆体の流量は、例えば約 5,000 sccm から約 13,000 sccm の間のように、約 1,000 sccm から約 15,000 sccm であってもよい。還元剤の流量は、例えば約 1,000 sccm から約 3,000 sccm の間のように、約 200 sccm から約 15,000 sccm であってもよい。

30

【0094】

プラズマは、約 0.01 W / cm² から約 1 W / cm²、例えば約 0.04 W / cm² から約 0.07 W / cm² 等の約 0.001 W / cm² から約 5 W / cm² の電力密度の RF 電力を基板表面領域に印加することで生成されてもよい。300 mm 基板の場合、印加される電力は、約 10 W から約 100 W のように、約 1 W から約 2,000 W であってもよい。RF 電力は、單一周波数又は二周波数であってもよい。二周波数 RF 電力の印加は、膜表面に衝突するイオンのエネルギーが膜密度に影響を及ぼすことから、フラックス及びイオンエネルギーの独立制御を実現するものと考えられている。印加される RF 電力

40

50

と、1つ又は複数の周波数の利用は、基板のサイズ及び利用設備に応じて可変であり得る。単一の周波数を利用する場合、周波数電力は、例えば27MHz又は60MHz等、約13.56MHz以上のように、約10KHzと約30MHzの間であってもよい。二周波数RF電力を使用してプラズマを発生する場合、合成RF電力を利用できる。合成RF電力により、例えば、約13.56MHz、27MHz、又は60MHzのような、約10MHzから約60MHzの範囲の高周波電力と、例えば、約350KHzのような、約10KHzから約1MHzの範囲の低周波電力を供給し得る。電極間隔、即ち、基板とシヤワー・ヘッドとの距離は、例えば、約280ミルから約300ミルの間のように、約200ミルから約1000ミルであってもよい。

【0095】

10

本明細書に記載のプロセス範囲は、約0.1 /サイクルから約2 /サイクルの範囲である酸化スズ層の一般的な堆積率が実現され、一般的に入手できるCVD及びALDプロセスチャンバーによる堆積チャンバー内で、300mm基板に実行できる。金属ドープされている酸化物層は約100と約200の間等、約50オングストロームと約500オングストロームの厚さになるように堆積されてもよい。

【0096】

式Iの化合物は、図4に示すように、スペーサ規定ダブルパターニング技術に使用されてもよい。このプロセスの工程は次のとおりである。

(a)シリコン基板に(フォト)レジスト層を堆積し、次に、極端紫外線(EUV)、深紫外(DUV)、若しくは電子ビーム(eビーム)、又はその他のリソグラフィでレジスト内にパターンを形成する。フォトレジストは現像され、パターンを生じさせる。

20

(b)エネルギー強化型ALDを使用して、レジストにスペーサ層を堆積する。

(c)反応性イオンエッティング(RIE)又はイオンミリング(IM)を使用して、フィーチャーの表層部分を除去する異方性エッティングを実施し、理想的にはスペーサに正方形の(丸みを帯びていない)角部を残す。

(d)ウェットエッティング、又はプラズマエッティングのいずれかによって、フォトレジストを除去する。

(e)目的の層(例えば、シリコン)へと異方性エッティングを行う。

(f)スペーサを除去し、パターニングされた基板を残す。

【0097】

30

式Iの化合物は、当該技術分野において既知のプロセスによって調製され得る。以下の実施例は、かかるプロセスの例示であるが、限定することを意図するものではない。

実施例1：Me₃Sn(NMe₂)の合成

【0098】

20mLの2.5Mブチルリチウムのヘキサン溶液及び50mLの無水ヘキサンを、250mLのフラスコに仕込んだ。この溶液に、十分に反応が進むまでMe₂NHガスを通し、反応混合物を2時間攪拌した。100mLの無水ヘキサンに溶かした10gのMe₃SnClの溶液をこれに追加し、混合物を12時間攪拌した。固体を取り除くために濾過を実施した。溶媒は減圧下で取り除いた。得られた液体生成物を、減圧下で蒸留により精製した。図5に示すように、NMRにより生成物をMe₃SnNMe₂と確認した。

40

実施例2：Sn(NMe₂)₄の合成

【0099】

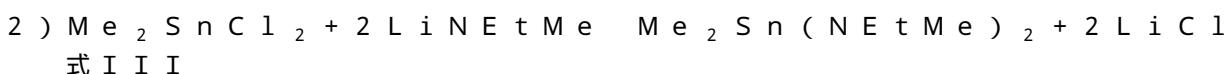
80mLの2.5Mブチルリチウムのヘキサン溶液及び50mLの無水ヘキサンを、250mLのフラスコに仕込んだ。この溶液に、十分に反応が進むまでMe₂NHガスを通し、反応混合物を2時間攪拌した。これに100mLの無水ベンゼンに溶かした13gのSnCl₄の溶液を追加し、混合物を4時間攪拌した。冷却後、固体を取り除くために濾過を実施した。溶媒は減圧下で取り除いた。得られた液体生成物を、減圧下で蒸留により精製した。図6に示すように、NMRにより生成物をSn(NMe₂)₄と確認した。

50

実施例 3 : $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NetMe})_2$ の合成

【0100】

不活性雰囲気下で、25.00 mLの2.5 M プチルリチウムのヘキサン溶液及び200 mLの無水ヘキサンを、1 Lの丸底フラスコに仕込み、続いて、100 mLの無水ヘキサンに溶かした5.40 mLのHNEtMeをゆっくりと追加した。この反応混合物を室温で1時間攪拌した。200 mLの無水ベンゼンに溶かした6.70 gの Me_2SnCl_2 の溶液を上記フラスコに追加し（氷浴内で冷却）、反応混合物を室温で終夜攪拌した。得られた濾液から溶媒を減圧下で取り除いた。得られた液体生成物を減圧下（80、9.8 × 10⁻² Torr）で蒸留により分離した。図7に示すように、NMR分光法により生成物を $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NetMe})_2$ と確認した。

実施例 4 : $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ の合成

【0101】

24 mLの2.5 M プチルリチウムのヘキサン溶液及び100 mLの無水ヘキサンを、250 mLのフラスコに仕込んだ。この溶液に、十分に反応が進むまで Me_2NH ガスを通し、反応混合物を2時間攪拌した。これに100 mLの無水ベンゼンに溶かした9.11 gの Bu_2SnCl_2 の溶液を追加し、混合物を4時間攪拌した。固体を取り除くために濾過を実施した。溶媒は減圧下で取り除いた。得られた液体生成物を、減圧下で蒸留により精製した。図8に示すように、NMRにより生成物を $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ と確認した。

実施例 5 : Me_2SnEt_2 の合成

【0102】

6.59 gの Me_2SnCl_2 を100 mLの無水エーテルに溶かし、N₂下で30 mLの3 M EtMgBrを加えた。4時間の攪拌後、混合物を0.1 M HCl溶液で処理し、有機層を回収した。回収した有機層は、更に飽和NaHCO₃溶液で処理し、有機層を回収した。エーテルを取り除くためにN₂下で蒸留を実施した。減圧下で蒸留により精製を実施した。図9に示すように、NMRにより生成物を Me_2SnEt_2 と確認した。

実施例 6 : Me_4Sn の合成

【0103】

エーテルに溶かした23.5 gの SnCl_4 の溶液に、N₂下で150 mLの3 M MeMgIを加えた。4時間の攪拌後、混合物を0.1 M HCl溶液で処理し、有機層を回収した。回収した有機層は、更に飽和NaHCO₃溶液で処理し、有機層を回収した。エーテルを取り除くために分別蒸留を実施した。減圧下で蒸留により精製を実施した。図10に示すように、NMRにより生成物を Me_4Sn と確認した。

実施例 7 : $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ の合成

【0104】

20 gの Bu_2SnCl_2 及び20 mLの無水メタノールを、250 mLのフラスコに仕込み、続いて、30 mLの無水メタノールに溶かした7 gのナトリウムメトキシドを加えた。この混合物を12時間還流した。固体を取り除くために濾過を実施した。溶媒は減圧下で取り除いた。得られた液体生成物を、減圧下で蒸留により精製した。図11に示すように、NMRにより生成物を $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ と確認した。

10

20

30

40

50

実施例 8 : Bu₂Sn(OAc)₂ の合成**【0105】**

最初に、6 g の酢酸を 30 mL の無水メタノールに溶かした 5.4 g のナトリウムメトキシドの溶液に追加することにより酢酸ナトリウムを生成した。続いて、これを 30 g の Bu₂SnCl₂ を 30 mL の無水メタノールに混ぜた混合物に追加した。得られた混合物を 4 時間還流した。固体を取り除くために濾過を実施した。溶媒は減圧下で取り除いた。得られた液体生成物を、減圧下で蒸留により精製した。図 12 に示すように、NMR により生成物を Bu₂Sn(OAc)₂ と確認した。

実施例 9 : Et₂Sn(NMe₂)₂ の合成

10

【0106】

22 mL の 2.5 M ブチルリチウムのヘキサン溶液及び 400 mL の無水ヘキサンを、1 L のフラスコに仕込んだ。得られた溶液に Me₂NH ガスを通し、反応混合物を 1 時間攪拌した。これに 100 mL の無水ベンゼンに溶かした 6.71 g の Et₂SnCl₂ の溶液を追加し、混合物を 4 時間攪拌した。固体生成物を取り除くために濾過を実施した。得られた濾液から溶媒を減圧下で取り除いた。得られた液体生成物を、減圧下で蒸留により精製した。図 13 に示すように、NMR により生成物を Et₂Sn(NMe₂)₂ と確認した。

実施例 10 : Me₂Sn(NEt₂)₂ の合成

20

【0107】

24 mL の 2.5 M ブチルリチウムのヘキサン溶液及び 50 mL の無水ヘキサンを、250 mL のフラスコに仕込み、続いて、4.39 g の Et₂NH を加えた。この反応混合物を 2 時間攪拌した。これに 100 mL の無水エーテルに溶かした 6.59 g の Me₂SnCl₂ の溶液を追加し、混合物を 4 時間攪拌した。固体を取り除くために濾過を実施した。溶媒は減圧下で取り除いた。得られた液体生成物を、減圧下で蒸留により精製した。図 14 に示すように、NMR により生成物を Me₂Sn(NEt₂)₂ と確認した。

実施例 11 : Sn(ピロリジニル)₄ の合成

30

【0108】

不活性雰囲気下で、0.5 mL の Sn(NMe₂)₄ 及び 25 mL の無水ヘキサンを、100 mL の丸底フラスコに仕込み、続いて、1.1 mL のピロリジンを滴下追加した。この反応混合物を室温で 2 時間攪拌後、溶媒を減圧下で蒸留により取り除いた。図 15 に示すように、反応フラスコ内の残留物は、NMR 分光法により Sn(ピロロジニル)₄ と確認した。

実施例 12 : Bu₂Sn(ピロロジニル)₂ の合成

40

【0109】

不活性雰囲気下で、25 mL の 2.5 M ブチルリチウムのヘキサン溶液及び 200 mL の無水ヘキサンを、1 L の丸底フラスコに仕込み、続いて、25 mL の無水ヘキサンに溶かした 5.3 mL のピロリジンをゆっくりと追加した。この反応混合物を室温で 1 時間攪拌し、その後、氷浴に投入した。50 mL の無水ヘキサンに溶かした 9.46 g の Bu₂SnCl₂ の溶液を上記フラスコに追加し、反応混合物を室温で 2 時間攪拌した。固体生成物を取り除くために濾過を実施した。得られた濾液から溶媒を減圧下で取り除いた。図 16 に示すように、NMR 分光法により生成物を Bu₂Sn(ピロロジニル)₂ と確認した。

実施例 13 : Et₂Sn(ピロロジニル)₂ の合成

50

【0110】

不活性雰囲気下で、5.3 mL のピロリジン及び 200 mL の無水ペンタンを、1 L の

丸底フラスコに仕込んだ。該反応フラスコを一旦、氷浴に投入し、25mLの2.5Mブチルリチウムのヘキサン溶液をしっかりと攪拌しつつ反応フラスコにゆっくりと追加した。この反応混合物を室温で1時間攪拌し、再度、氷浴に投入した。100mLの無水ベンタンに溶かした7.7gのEt₂SnCl₂の溶液及び20mLの無水ベンゼンを上記フラスコに追加し、反応混合物を室温で終夜攪拌した。固体生成物を取り除くために濾過を実施した。得られた濾液から溶媒を減圧下で取り除いた。最終生成物を真空蒸留により精製した。図17に示すように、NMR分光法により生成物をEt₂Sn(ピロロジニル)₂と確認した。

実施例14：Me₂Sn(NMe₂)₂の合成

【0111】

不活性雰囲気下で、25mLの2.5Mブチルリチウムのヘキサン溶液及び400mLの無水ヘキサンを、1Lのフラスコに仕込んだ。該反応フラスコを氷浴に投入し、この溶液に、白色のシャーベット状の溶液が得られるまで（およそ15分）Me₂NHガスを通した。その後、反応混合物を室温で1時間攪拌した。上記反応フラスコを再度、氷浴に投入し、100mLの無水ベンゼンに溶かした6.7gのMe₂SnCl₂の溶液をゆっくりと追加し、混合物を室温で終夜攪拌した。固体生成物を取り除くために濾過を実施した。得られた濾液から溶媒を減圧下で取り除いた。得られた液体生成物を、減圧下で蒸留により精製した。図18に示すように、NMR分光法により生成物をMe₂Sn(NMe₂)₂と確認した。

実施例15：tBu₂Sn(NMe₂)₃の合成

【0112】



【0113】

不活性雰囲気下で、100mLのSn(NMe₂)₄及びおよそ3Lの無水ヘキサンを、5Lの丸底フラスコに仕込んだ。攪拌機によってこの混合物を攪拌し、-15のエチレンギリコール浴に投入した。グローブボックス内で、無水ヘキサンに溶かした200mLの1.7Mtert-ブチルリチウム溶液及びおよそ200mLの無水ヘキサンを、1Lのフラスコに仕込んだ。このtBuLi溶液を上記反応フラスコにゆっくりと追加した。得られた反応混合物を室温で3時間攪拌した。その後、攪拌を停止し、反応混合物から塩を終夜沈殿させた。この液体を別の5L丸底フラスコにキャニラで挿入した。得られた溶媒を蒸留により取り除き、62gの最終生成物を減圧下(120、6.2×10⁻²Torr)で蒸留により分離した。図19に示すように、NMR分光法により生成物をtBu₂Sn(NMe₂)₃と確認した。tBu₂Sn(NMe₂)₃が90%、tBu₂Sn(NMe₂)₂が10%であった。

【0114】

同様に、Sn(NEtMe)₄をRLi（式中、R=Et、iPr、iBu、nPr）と反応させることにより、上述の手順の後にRSn(NEtMe)₃型の錯体が合成できる。



ここで、R=Et、iPr、iBu、nPr

実施例16：Sn(NEtMe)₄+EtLi-EtSn(NEtMe)₃+LiNETMe

【0115】

不活性雰囲気下で、100gのSn(NEtMe)₄及びおよそ2.5Lの無水ヘキサンを、5Lの丸底フラスコに仕込んだ。攪拌機によってこの混合物を攪拌し、-15のエチレンギリコール浴に投入した。グローブボックス内で、無水ベンゼンに溶かした655mLの0.5Mエチルリチウム溶液及びおよそ200mLの無水ベンゼンを、1Lのフ

10

20

30

40

50

ラスコに仕込んだ。このEtLi溶液を上記反応フラスコにゆっくりと追加した。得られた反応混合物を室温で3時間攪拌した。その後、攪拌を停止し、反応混合物から塩を終夜沈殿させた。この液体を別の5L丸底フラスコにキャニラで挿入した。得られた溶媒を蒸留により取り除き、最終生成物を減圧下で蒸留により分離した。

実施例17 : Sn(NEtMe)₄ + iPrLi iPrSn(NEtMe)₃ + LiN
EtMe

【0116】

不活性雰囲気下で、100gのSn(NEtMe)₄及びおよそ2.5Lの無水ヘキサンを、5Lの丸底フラスコに仕込んだ。攪拌機によってこの混合物を攪拌し、-15のエチレンギリコール浴に投入した。グローブボックス内で、無水ペンタンに溶かした46.8mLの0.7Mイソプロピルリチウム溶液及びおよそ200mLの無水ヘキサンを、1Lのフラスコに仕込んだ。このiPrLi溶液を上記反応フラスコにゆっくりと追加した。得られた反応混合物を室温で3時間攪拌した。その後、攪拌を停止し、反応混合物から塩を終夜沈殿させた。この液体を別の5L丸底フラスコにキャニラで挿入した。得られた溶媒を蒸留により取り除き、最終生成物を減圧下で蒸留により分離した。

実施例18 : Sn(NEtMe)₄ + iBuLi iBuSn(NEtMe)₃ + LiN
EtMe

【0117】

不活性雰囲気下で、100gのSn(NEtMe)₄及びおよそ3Lの無水ヘキサンを、5Lの丸底フラスコに仕込んだ。攪拌機によってこの混合物を攪拌し、-15のエチレンギリコール浴に投入した。グローブボックス内で、無水ヘプタンに溶かした193mLの1.7Mイソブチルリチウム溶液及びおよそ200mLの無水ヘキサンを、1Lのフラスコに仕込んだ。このiBuLi溶液を上記反応フラスコにゆっくりと追加した。得られた反応混合物を室温で3時間攪拌した。その後、攪拌を停止し、反応混合物から塩を終夜沈殿させた。この液体を別の5L丸底フラスコにキャニラで挿入した。得られた溶媒を蒸留により取り除き、最終生成物を減圧下で蒸留により分離した。

実施例19 : Sn(NEtMe)₄ + nPrLi nPrSn(NEtMe)₃ + LiN
EtMe

【0118】

不活性雰囲気下で、100gのSn(NEtMe)₄及びおよそ3Lの無水ヘキサンを、5Lの丸底フラスコに仕込んだ。攪拌機によってこの混合物を攪拌し、-15のエチレンギリコール浴に投入した。グローブボックス内で、無水ヘプタンに溶かした193mLの1.7Mn-プロピルリチウム溶液及びおよそ200mLの無水ヘキサンを、1Lのフラスコに仕込んだ。このnPrLi溶液を上記反応フラスコにゆっくりと追加した。得られた反応混合物を室温で3時間攪拌した。その後、攪拌を停止し、反応混合物から塩を終夜沈殿させた。この液体を別の5L丸底フラスコにキャニラで挿入した。得られた溶媒を蒸留により取り除き、最終生成物を減圧下で蒸留により分離した。

実施例20 : 比較反応性試験

【0119】

a)

- Sn(NMe₂)₄に水を加えた。反応は自発的に起こった。透明なSn(NMe₂)₄が濁り、白色固体が形成された。
- Sn(NMe₂)₄に無水エタノールを加えた。この混合物を加温し、NMRにより-NMe₂基が-OEt基に完全に置換されていることを確認した。エタノールを追加し、NMRにより反応が完了したことを更に確認した(図20)。

【0120】

10

20

40

50

b)

・ $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ に水を加えた。NMRによると、いかなる反応の発生も示されなかった。この混合物を 50 で 1 時間加熱した。NMRにより、反応の発生が示された(図 21)。

・ $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ に無水メタノールを加えた。NMRによると、いかなる反応の発生も示されなかった。この混合物を 50 で 1 時間加熱した。透明な溶液が濁った。NMRにより、反応の発生が確認された。

【0121】

c)

・ $\text{Bu}_2\text{Sn(OAc)}_2$ に水を加えた。反応は自発的に起こった。透明な $\text{Bu}_2\text{Sn(OAc)}_2$ が濁り、白色固体が形成された。 10

・ $\text{Bu}_2\text{Sn(OAc)}_2$ に無水メタノールを加えた。NMRによると、いかなる反応の発生も示されなかった(図 22)。

【0122】

d)

・ $\text{Bu}_2\text{Sn(OMe)}_2$ に水を加えた。反応は自発的に起こった。透明な $\text{Bu}_2\text{Sn(OMe)}_2$ が濁り、白色固体が形成された。

・ $\text{Bu}_2\text{Sn(OMe)}_2$ に酢酸を加えた。NMRにより、一部の -OMe 基が -OAc 基に置換されていることが示された(図 23)。 20

【0123】

e)

・ $\text{Bu}_2\text{Sn(NMe}_2)_2$ に水を加えた。反応は自発的に起こった。透明な $\text{Bu}_2\text{Sn(NMe}_2)_2$ が濁り、白色固体が形成された。

・ $\text{Bu}_2\text{Sn(NMe}_2)_2$ にメタノールを加えた。NMRにより、一部の -NMe₂ 基が -OMe 基に置換されていることが示された(図 24)。

実施例 21：熱安定性試験

【0124】

式 I の化合物の熱安定性試験が、設定温度で 1 時間加熱された密閉ガラスアンプル内で実施された。NMRを実施し、何らかの熱分解が発生しているか否かを確認した。更に目視により、熱処理後の固体の形成の有無を調べた。図 25 は、200 での加熱前後の Me_4Sn の NMR を示す。NMRと目視の両方により、200 での 1 時間の加熱後に有意な変化は確認されなかった。 30

【0125】

図 26 は、200 での加熱前後の $\text{Et}_2\text{Sn(NMe}_2)_2$ の NMR を示す。NMR と目視の両方により、200 での 1 時間の加熱後に有意な変化は確認されなかった。

【0126】

図 27 は、150 での加熱前後の $\text{Me}_2\text{Sn(NMe}_2)_2$ の NMR を示す。NMR と目視の両方により、150 での 24 時間の加熱後に有意な変化は確認されなかった。 40

【0127】

図 28 は、式 I の例示的化合物の分解温度を示す。

【0128】

以下の表 1 に、式 I の例示的化合物の堆積データ及び反応性データをまとめた。

【表1】

番号	材料	H ₂ O	メタノール	酢酸	反応性 (相対ランキング)	堆積率 (Å/サイクル)
1	Me ₄ Sn	無	無	無	0.1	0.1-0.2
2	Me ₃ Sn(NMe ₂)	50°Cで有 室温で無	50°Cで無 室温で無	可能性が高いが 塩を形成	0.5	0.25予測値
	Me ₂ Sn(NMe ₂) ₂	有	有	有	4	1.0-2.0
	Me ₂ Sn(NEtMe) ₂	有	有	有	4	1.0-1.2予測値
3	Bu ₂ Sn(OAc) ₂	有	無	適用外	2	0.4予測値
4	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	有		部分的に有	2.5	0.5予測値
5	Bu ₂ Sn(Pyrro) ₂	有	有	可能性が高いが 塩を形成	2.5	0.5予測値
6	Bu ₂ Sn(NMe ₂) ₂	有	有	可能性が高いが 塩を形成	2.5	0.6予測値
7	Sn(NMe ₂) ₄	有	有	可能性が高いが 塩を形成	3	0.8予測値
8	Et ₂ Sn(NMe ₂) ₂	有	有	有	3	0.8予測値

【0129】

これらの結果は、式Iの化合物は熱的に安定であることを示し、観察可能な分解を伴わずに堆積チャンバーへ化合物を供給できることを示している。

実施例22：Me₂Sn(NMe₂)₂を用いたSnO₂の堆積

【0130】

Me₂Sn(NMe₂)₂及び40から180での酸化プラズマを用いたSnO₂の堆積が実施され、40及び180でそれぞれ1サイクル当たり1.4~0.8(オングストローム)の堆積率が実現した。下層のフォトレジスト、アモルファスシリコン又はアモルファス炭素層の破損を抑えるには、より低温で堆積を行う。

【0131】

Me₄Sn等の対称性分子は、堆積率がわずか0.1/サイクルであり、効率的なALD前駆体として機能するには反応性及び吸収特性が低いことが分かっている。特定の実施形態では、より効果的且つ効率的な分子の例として、反応性及び吸収性がより高く、一般的なSiO₂のALD前駆体として知られるものと同様に、ALDの1サイクル当たり1の指標に匹敵する高い堆積率の膜となるような表面反応特性を有する対称性分子がある。対称性分子の特定の例としては、Me₂Sn(NMe₂)₂及びMe₂Sn(NEtMe)₂が挙げられ、最終堆積率はプロセス条件に応じて0.8から1.4/サイクルである。より反応性の高い分子に変更することによって、およそ5から10倍のコスト削減効果となる。

【0132】

Me₂Sn(NMe₂)₂の单一分子を安定に保つのは10より高い温度では難しいことも分かっている。安定性を向上し分解を防ぐために、その他のSn系化合物、例えば、MeSn(NMe₂)₃又はSn(NMe₂)₄をMe₂Sn(NMe₂)₂との混合物に加えてもよい。

【 0 1 3 3 】

化学製造業界において各種の多段蒸留が知られているが、テトラメチルスズ又は式 I の他の化合物を含む有機金属材料の精製にこれまで使用されてはいない。

【 0 1 3 4 】

図 2 9 の概略図に示すように、多重効用又は多段蒸留 (M E D) は、海水の脱塩によく使用される蒸留プロセスである。同プロセスは、複数の段又は「効用」からなる。(図 2 9 の概略図では、第 1 階が最上部に示されている。ピンクの領域が蒸気、水色の領域が液体供給材料である。青緑色の部分は凝縮物を示す。供給材料が第 1 段以外の段にどのように入るのかは図示していないが、これらは容易に理解されよう。F は供給材料の入口、S は加熱蒸気の入口、C は加熱蒸気の出口、W は精製された材料(凝縮物)の出口、R は廃棄材料の出口、O は冷却剤の入口、P は冷却剤の出口、V C は最終段の冷却部を示す。) 各段において、供給材料はチューブ内の蒸気によって加熱される。供給材料の一部は蒸発し、この蒸気が次の段のチューブへと流れ込み、更に蒸留物を加熱し蒸発させる。各段では基本的に前段のエネルギーを再利用する。

【 0 1 3 5 】

プラントは、一端に熱源が、他端にヒートシンクがそれぞれ設けられた複数のチューブの壁によって分割されている一連の閉鎖空間と捉えることができる。各空間は、第 n 段のチューブの外部と、第 n + 1 段のチューブの内部という連通する 2 つの部分空間からなる。各空間は、その手前の空間よりも低い温度と圧力を有し、チューブ壁ではその両側の流体の温度の中間の温度となる。各空間内の圧力は、両方の部分空間の壁の温度と平衡になり得ず、中間の圧力を有する。その結果、第 1 の部分空間では圧力が低く、或いは温度が高くなり、供給材料は蒸発する。第 2 の部分空間では、圧力が高く、或いは温度が低くなり、蒸気は凝縮する。これにより、蒸発エネルギーが温かい第 1 の部分空間から冷たい第 2 の部分空間へと流れる。第 2 の部分空間では、チューブ壁を介した伝導によりエネルギーが冷たい次の空間へと流れる。

【 0 1 3 6 】

以下の表 2 に示すように、多段蒸留による SnMe₄ の精製によって、従来の手段で精製されたものと比較して不純物濃度が著しく低い化合物が得られる。

【表2】

元素	多段	単段	単段	単段の平均	多段対単段の デルタ
		オプション1	オプション2		
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb % 差
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%

【0137】

本明細書を説明する文脈において（特に、以下の請求項の文脈において）、单数形の用語の使用は、本明細書に別途規定されたり、文脈から明らかに矛盾したりしない限り、单数と複数の両方を網羅するものと解釈される。「備える」、「有する」、「含む」、「含有する」という用語は、別途規定されていない限り、制限されない用語として解釈される（即ち、「以下を含むがこれに限定されない」ことを意味する）。「接続される」という用語は、介在されるものの有無にかかわらず、部分的に又は全体的にその内に含有される

10

20

30

40

50

、添付される、又は結合されることと解釈される。

【0138】

本明細書に記載された数値範囲への言及は、本明細書に別途規定されていない限り、当該範囲内の個別の各値を個々に参照する簡便な方法となるようにのみ意図されたものであり、個別の各値は、本明細書に個別に言及されているかのように本明細書に組み込まれている。

【0139】

本明細書に記載の全ての方法は、本明細書に別途規定されたり、文脈から明らかに矛盾したりしない限り、任意の適切な順序で実施され得る。任意の例や全ての例、又は本明細書に示された例示的な文言（例えば、「等」）の使用は、本明細書の実施形態をよりよく示すことのみを目的にしたものであり、別途請求されていない限り、本発明の範囲に制限を課すものではない。各種実施形態及び構成要素は、必要に応じて適切な形で入れ替えたり組み合わせたりすることができる。

10

【0140】

本明細書のいずれの文言も、本発明の実施に不可欠な請求されていない構成要素を示すと解されるべきではない。

【0141】

当業者であれば、本発明の主旨及び範囲を逸脱することなく、本発明に各種変形や変更を加えることができることは自明であろう。本発明を開示された特定の形式に限定する意図はなく、本発明は寧ろ、添付の請求項に定義された本発明の主旨及び範囲内にある全ての変形、代替構造、及び均等物を網羅するものである。したがって、本発明は、添付の請求項及びその均等物の範囲内にあるものであれば、本発明の変形及び変更を網羅することが意図されている。

20

【図1】

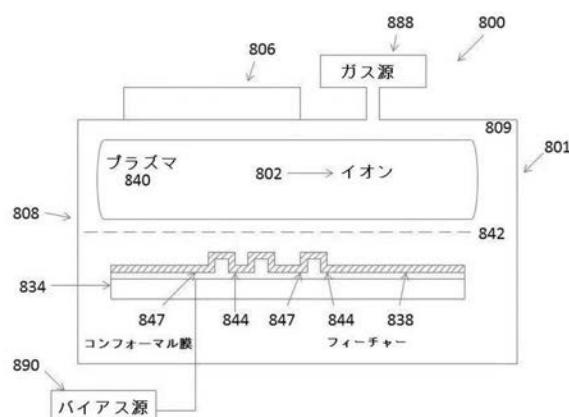


図1：本願で開示するプロセスチャンバーの一実施形態の断面図

【図2】

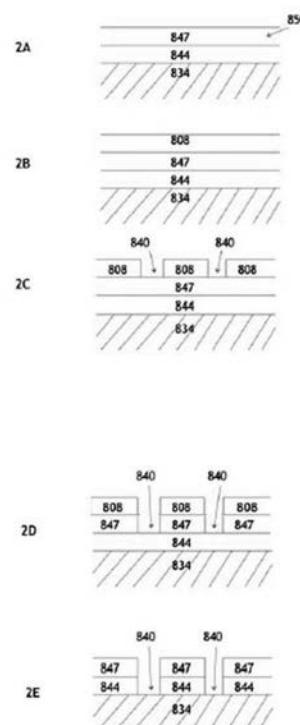
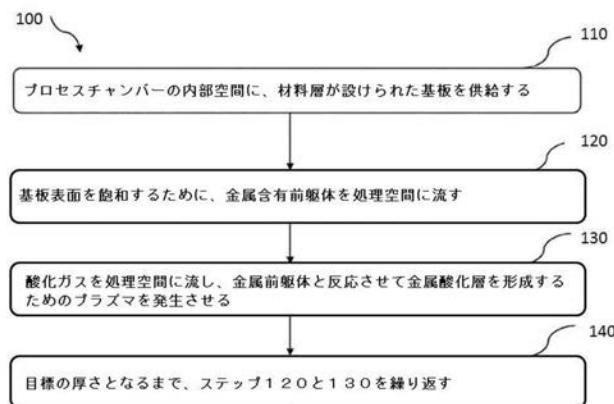
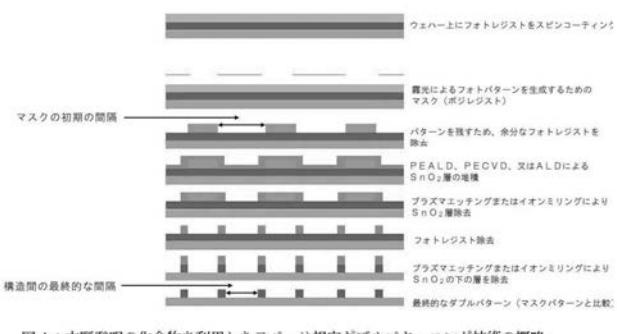


図2：本願発明の化合物を利用した集積回路の製造過程における各段階での基板の概略断面図

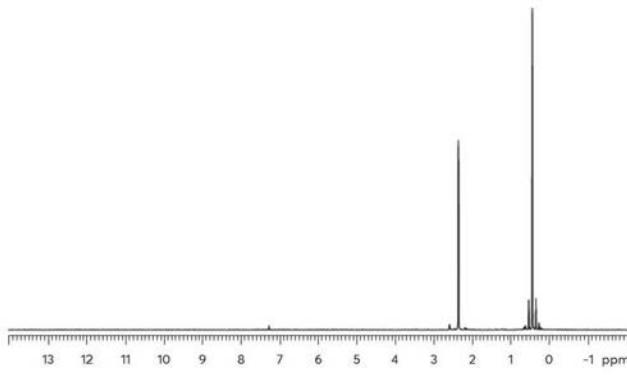
【図3】



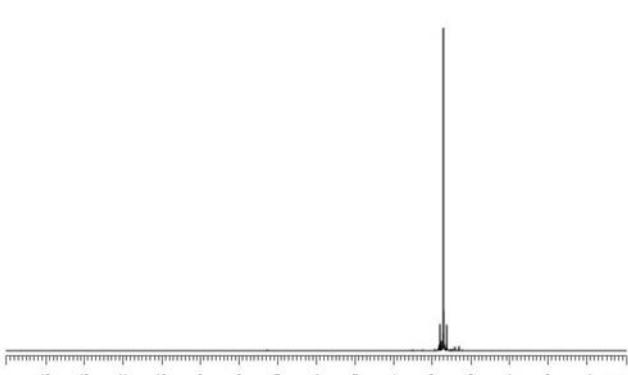
【図4】



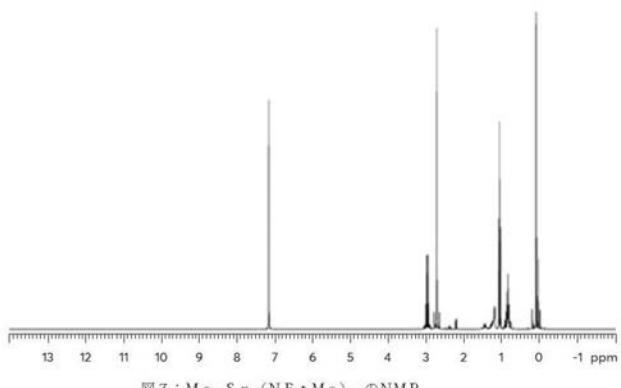
【図5】

図5： $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ のNMRのスペクトル

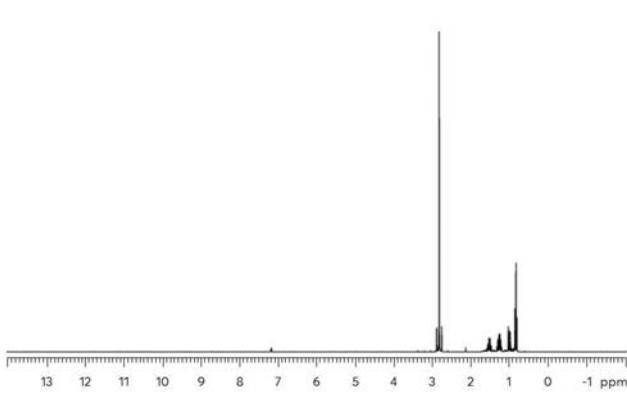
【図6】

図6： $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ のNMRのスペクトル

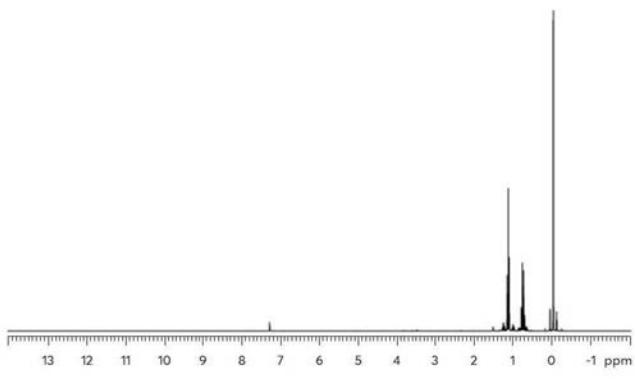
【図7】

図7 : $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ のNMR

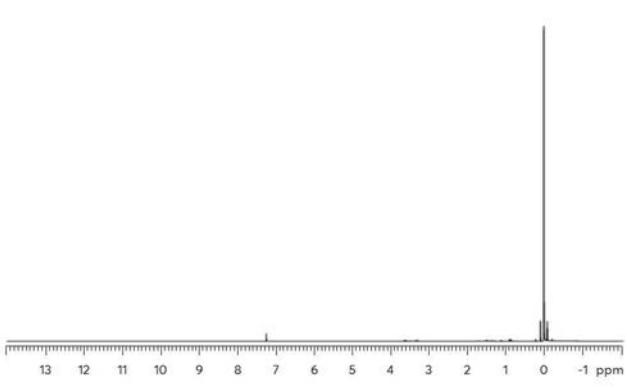
【図8】

図8 : $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ のNMR

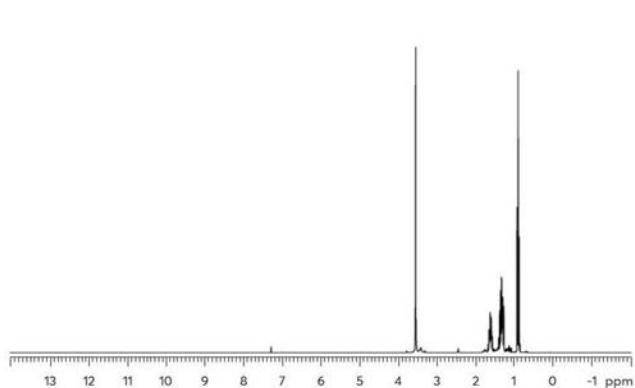
【図9】

図9 : Me_2SnEt_2 のNMR

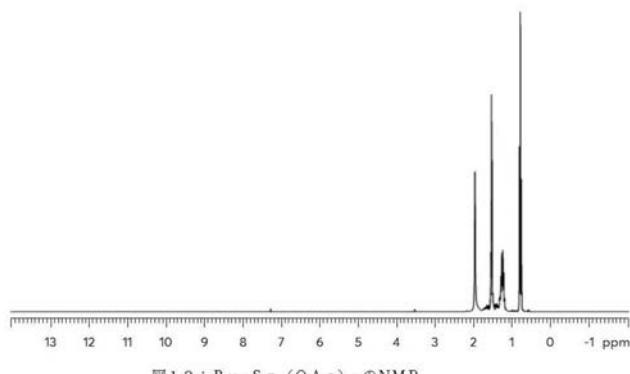
【図10】

図10 : Me_4Sn のNMR

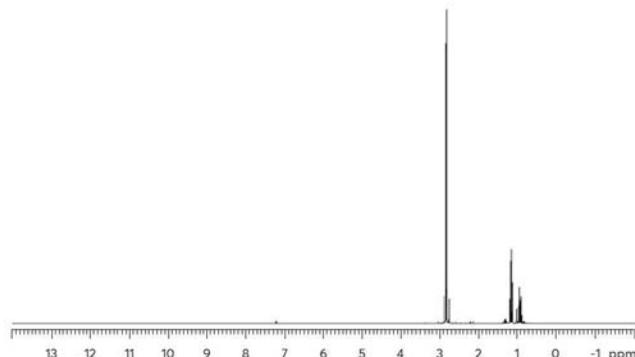
【図11】

図11: $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ のNMR

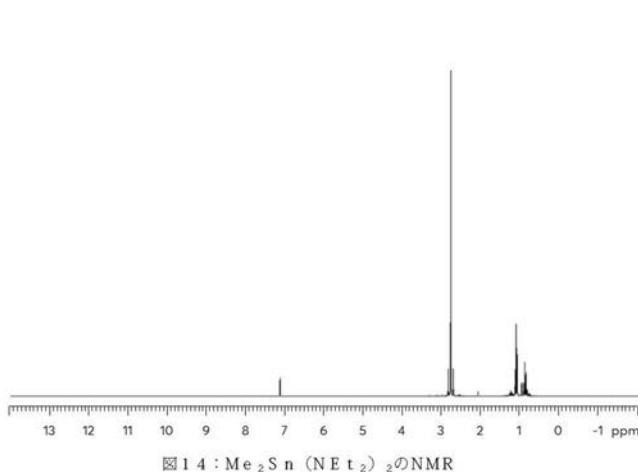
【図12】

図12: $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ のNMR

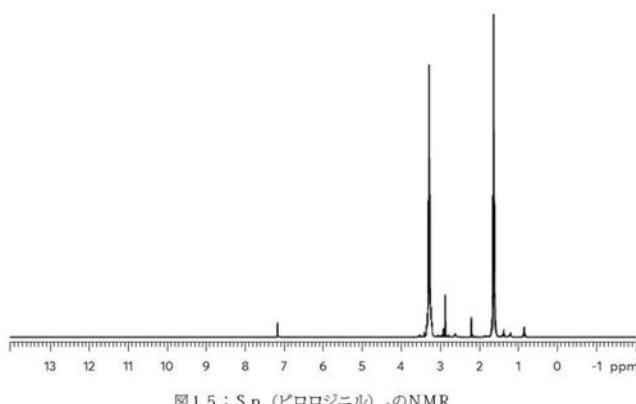
【図13】

図13: $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ のNMR

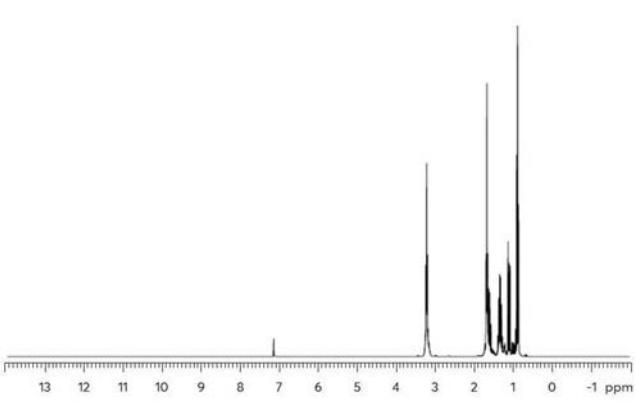
【図14】

図14: $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ のNMR

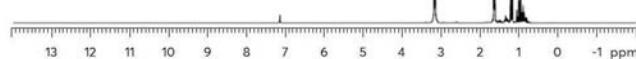
【図15】

図15: Sn(ビロロジニル)₄のNMR

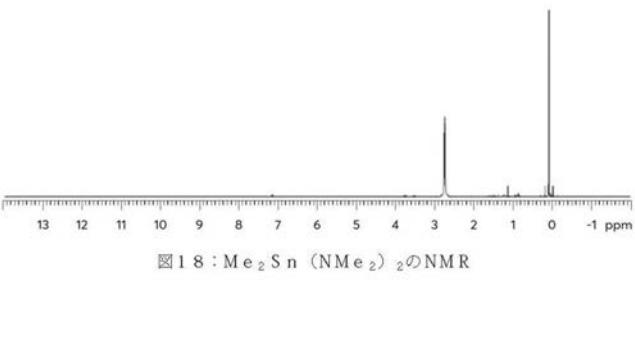
【図16】

図16: Bu₂Sn(ビロロジニル)₂のNMR

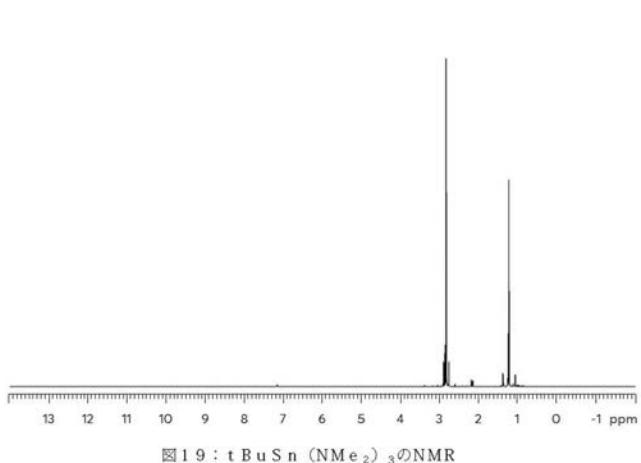
【図17】

図17: Et₂Sn(ビロロジニル)₂のNMR

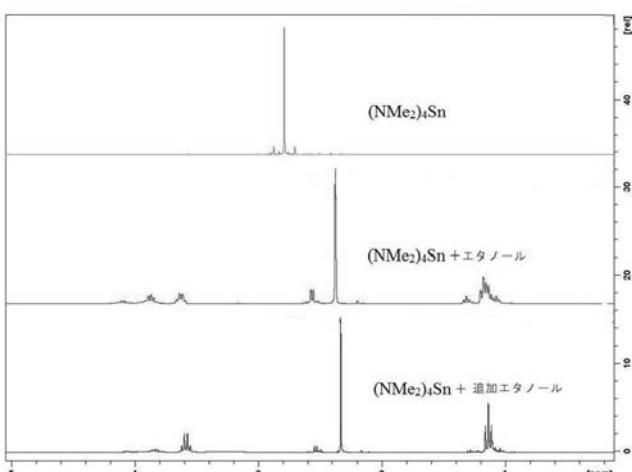
【図18】

図18: Me₂Sn(NMe₂)₂のNMR

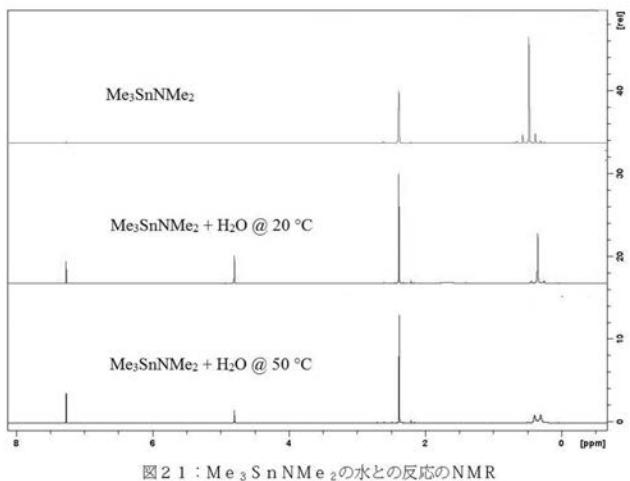
【図 19】



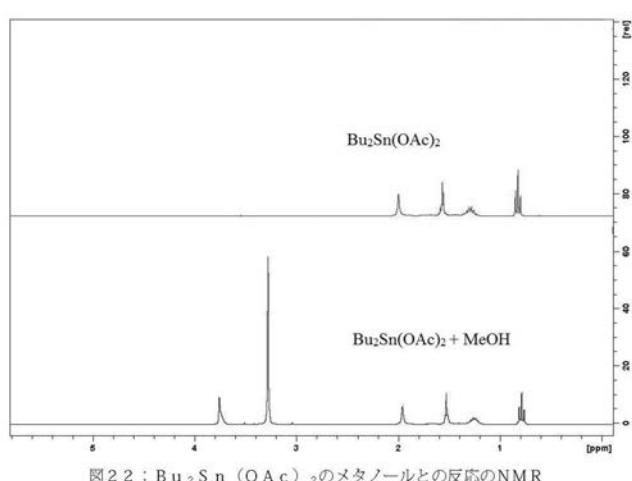
【図 20】



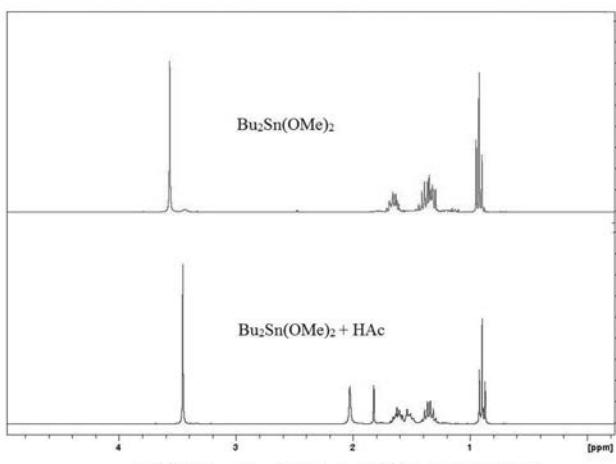
【図 21】



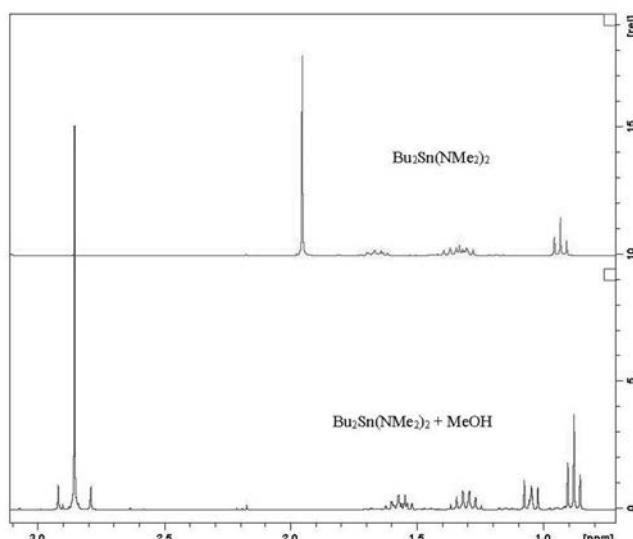
【図 22】



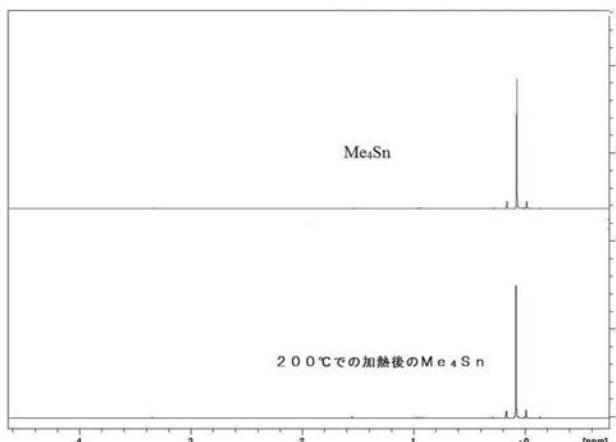
【図23】

図23： $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ の酢酸との反応のNMR

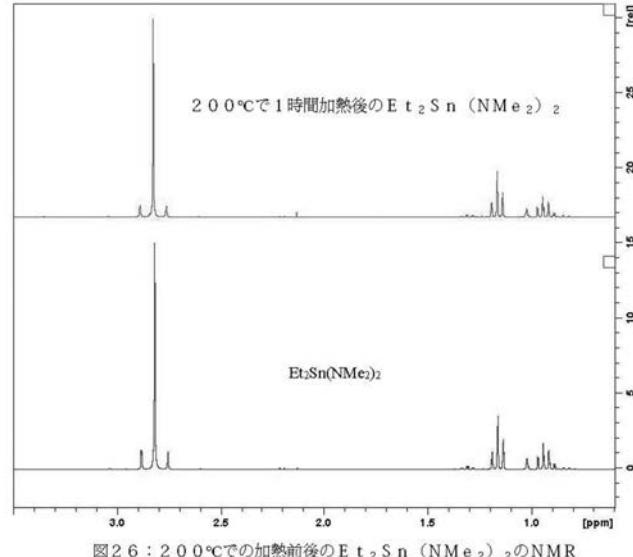
【図24】

図24： $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ のメタノールとの反応のNMR

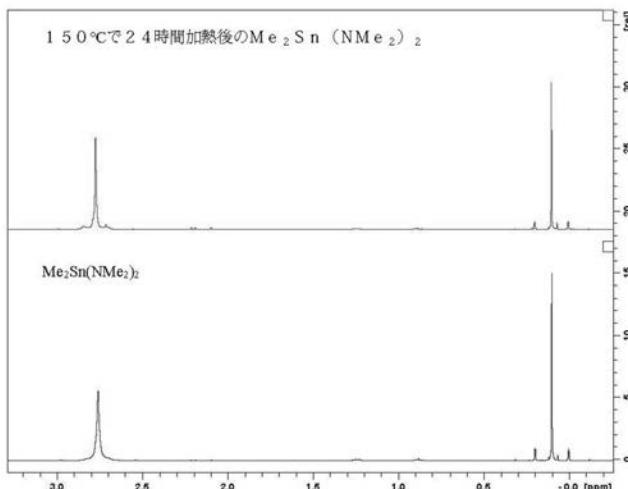
【図25】

図25：200°Cでの加熱前後の Me_4Sn のNMR

【図26】

図26：200°Cでの加熱前後の $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ のNMR

【図27】

図27：150°Cでの加熱前後の $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ のNMR

【図28】

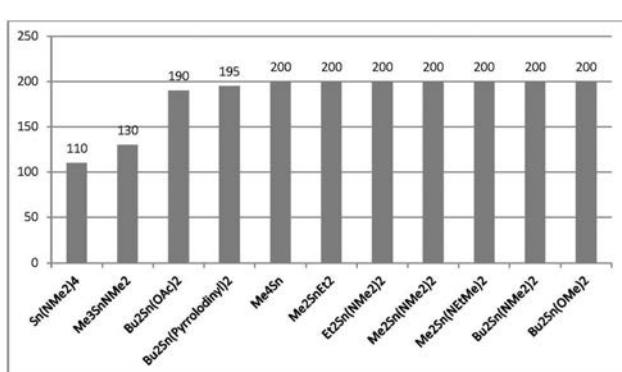
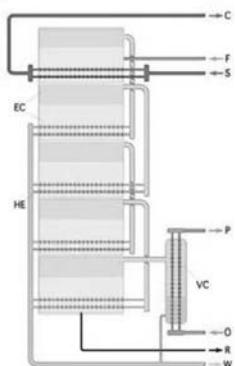


図28：式Iの例示的化合物の分解温度

【図29】



多重効用脱塩プラントの概略図。第1段が最上部。ピンクの領域が蒸気、水色の領域が液体供給材料。濃青緑色の部分は凝縮物。供給材料が、第1段以外の段にどのように入るのかは図示せず。F—供給材料の入口。S—加熱蒸気の入口。C—加熱蒸気の出口。W—精製された材料（凝縮物）の出口。R—廃棄材料の出口。O—冷却剤の入口。P—冷却剤の出口。VCは最終段の冷却部。

図29：多段蒸留装置の概略図

【手続補正書】

【提出日】令和1年8月30日(2019.8.30)

【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】

式1の有機金属化合物。



ここで、

Aは、(Y R'_z)及び飽和の3員から7員の窒素含有複素環式基からなる群から選択され、

各R基は、1~10個の炭素原子を有するアルキル基、及びアリール基からなる群から独立して選択され、

xは、0~3の整数であり、

Yは、N及びOからなる群から選択され、

zは、YがOの場合には1であり、YがNの場合には2であり、

YがNの場合、xは0であり、R'は、2つの異なるアルキル、アシル、又はアリール基の組合せを表し、YがOの場合、xは2である。

【請求項2】

Aは、(N R'₂)基及び飽和の3員から7員の窒素含有複素環式基からなる群から選択される請求項1に記載の有機金属化合物。

【請求項3】

Aは、(N R'₂)基である請求項2に記載の有機金属化合物。

【請求項4】

Aは、飽和の3員から7員の窒素含有複素環式基である請求項2に記載の有機金属化合物。

【請求項5】

Aはピロリジニル基である請求項4に記載の有機金属化合物。

【請求項6】

Aは、(N E t M e)である請求項1に記載の有機金属化合物。

【請求項7】

各R基及びR'基は、独立して選択された1~10個の炭素原子を有するアルキル基である請求項1に記載の有機金属化合物。

【請求項8】

各R基及びR'基は、独立して選択された1~6個の炭素原子を有するアルキル基である請求項7に記載の有機金属化合物。

【請求項9】

各R基及びR'基は、独立して選択された1~4個の炭素原子を有するアルキル基である請求項8に記載の有機金属化合物。

【請求項10】

各R及びR'は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t e r t - ブチル、イソブチル、及びn - ブチルからなる群から独立して選択される請求項1に記載の有機金属化合物。

【請求項11】

R及びR'は、異なるアルキル基を示す請求項1又は7から10のいずれかに記載の有

機金属化合物。

【請求項 1 2】

式 I の前記化合物は、 $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4$ 、 Sn (ピロリジニル) $_4$ 、及び Bu_2Sn (ピロリジニル) $_2$ からなる群から選択される請求項 1 に記載の有機金属化合物。

【請求項 1 3】

少なくとも 2 つの有機金属化合物の組合せを含む組成物であって、

前記有機金属化合物のそれぞれは式 1 で表され、

$\text{R}_x - \text{Sn} - \text{A}_4 - \text{x}$ 式 I

ここで、

A は、(Y_aR',_z) 及び 3 員から 7 員の窒素含有複素環式基からなる群から選択され、

各 R 基は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル、及びアリール基からなる群から独立して選択され、

各 R' 基は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル又はアシル基、及びアリール基からなる群から独立して選択され、

x は、0 ~ 4 の整数であり、

a は、0 ~ 1 の整数であり、

Y は、N、O、及び P からなる群から選択され、

z は、Y が O の場合、又は Y が存在しない場合には 1 であり、Y が N 若しくは P の場合には 2 であり、

前記有機金属化合物の少なくとも 1 つは、式 1 で表される化合物であり、

Y は N であり、a は 1 であり、x は 2 であり、又は

Y は N であり、a は 1 であり、x は 0、1、又は 3 であり、R' は、2 つの異なるアルキル、アシル、又はアリール基の組合せを表す組成物。

【請求項 1 4】

前記有機金属化合物の少なくとも 1 つは、 $\text{MeSn}(\text{NMe}_2)_3$ 及び $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ からなる群から選択される請求項 1 3 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

蒸着プロセスによって酸化スズ層を基板に堆積する方法であって、

a. 表面を覆う O-H 官能基を有する少なくとも 1 つの基板を提供する工程と、

b. 有機金属化合物を気相中にて前記基板に送る工程と、

c. 酸素源を気相中にて前記基板に送る工程と、

d. 前記気相を活性化して前記酸化スズ層を形成する工程と、

e. 工程 a から工程 d を繰り返して、所望の厚さの前記酸化スズ層を生成する工程と、を含み、

前記有機金属化合物は式 1 のものであり、

$\text{R}_x - \text{Sn} - \text{A}_4 - \text{x}$ 式 I

ここで、

A は、(YR',_z) 及び 3 員から 7 員の窒素含有複素環式基からなる群から選択され、

各 R 基は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基、及びアリール基からなる群から独立して選択され、

各 R' 基は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基、及びアリール基からなる群から独立して選択され、

x は、0 ~ 3 の整数であり、

Y は、N、O、及び P からなる群から選択され、

z は、Y が O の場合には 1 であり、Y が N 又は P の場合には 2 であり、

x が 0 又は 1 の場合、R' は、2 つの異なるアルキル、アシル、又はアリール基の組合せを表す方法。

【請求項 1 6】

前記活性化条件はプラズマ生成である請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 17】

スペーサ規定ダブルパターニング堆積の方法であって、

(a) 表面を覆うO-H官能基を有する基板に(フォト)レジスト層を堆積し、電子ビーム(eビーム)リソグラフィで前記レジスト内にパターンを形成し、前記フォトレジストを現像して前記パターンを生じさせる工程と、

(b) 有機金属化合物の存在下で、エネルギー強化型ALDを使用して、前記レジストにスペーサ層を堆積する工程と、

(c) 反応性イオンエッティング(RIE)又はイオンミリング(IM)を使用して、フィーチャーの表層部分を除去する異方性エッティングを実施する工程と、

(d) ウェットエッティング又はプラズマエッティングのいずれかによって、前記フォトレジストを除去する工程と、

(e) 目的の層へと異方性エッティングを行う工程と、

(f) 前記スペーサを除去し、前記パターニングされた基板を残す工程と、を含み、前記有機金属化合物は式1のものであり、



ここで、

Aは、(YR',z)及び3員から7員の窒素含有複素環式基からなる群から選択され、各R'基は、1~10個の炭素原子を有するアルキル基、及びアリール基からなる群から独立して選択され、

各R'基は、1~10個の炭素原子を有するアルキル基、及びアリール基からなる群から独立して選択され、

xは、0~3の整数であり、

Yは、N、O、及びPからなる群から選択され、

zは、YがOの場合には1であり、YがN若しくはPの場合には2であり、

xが0又は1の場合、R'は、2つの異なるアルキル、アシル、又はアリール基の組合せを表す方法。

【請求項 18】

多段蒸留により減圧下で有機金属化合物を精製することを含む方法であって、前記有機金属化合物は式1のものであり、



ここで、

Aは、(Y_aR',z)及び3員から7員の窒素含有複素環式基からなる群から選択され、

各R'基は、1~10個の炭素原子を有するアルキル又はアリール基からなる群から独立して選択され、

各R'基は、1~10個の炭素原子を有するアルキル、アシル、又はアリール基からなる群から独立して選択され、

xは、0~4の整数であり、

aは、0~1の整数であり、

Yは、N、O、S、及びPからなる群から選択され、

zは、YがO若しくはSの場合、又はYが存在しない場合には1であり、YがN又はPの場合には2である方法。

【請求項 19】

前記多段蒸留は、金属汚染を1ppm未満に抑えるために2から20段を含む請求項18に記載の方法。

【請求項 20】

前記多段蒸留は、金属汚染を100ppb未満に抑えるために2から20段を含む請求項18に記載の方法。

【請求項 21】

前記多段蒸留は、金属汚染を10ppb未満に抑えるために2から20段を含む請求項

1 8 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記多段蒸留は、金属汚染を 1 p p b 以下に抑えるために 2 から 2 0 段を含む請求項 1
8 に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CA2018/050933												
<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C07F 7/22 (2006.01), C23C 16/40 (2006.01), C23F 1/02 (2006.01)</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>IPC: C07F 7/22 (2006.01), C23C 16/40 (2006.01), C23F 1/02 (2006.01)</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>														
<p>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)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">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</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-3, 6-11, 16, 17, 19-21</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">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)</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-3, 6-11, 16, 17, 19-21</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">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,</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-3, 6-17</td> </tr> </tbody> </table>			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
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												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" 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</p>	<p>"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</p>													
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												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CA2018/050933
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	HARRY PERSAD, 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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2018/050933

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US2017102612A1	13 April 2017 (13-04-2017)	US2017102612A1 CN108351594A KR20180054917A TW201734025A WO2017066319A2 WO2017066319A8 WO2017066319A3	13 April 2017 (13-04-2017) 31 July 2018 (31-07-2018) 24 May 2018 (24-05-2018) 01 October 2017 (01-10-2017) 20 April 2017 (20-04-2017) 20 July 2017 (20-07-2017) 24 August 2017 (24-08-2017)
WO2016065120A1	28 April 2016 (28-04-2016)	WO2016065120A1 EP3230294A1 EP3230294A4 JP2018502173A KR20170074953A TW201631377A US2016116839A1	28 April 2016 (28-04-2016) 18 October 2017 (18-10-2017) 27 June 2018 (27-06-2018) 25 January 2018 (25-01-2018) 30 June 2017 (30-06-2017) 01 September 2016 (01-09-2016) 28 April 2016 (28-04-2016)
CA1312700C	12 January 1993 (12-01-1993)	CA1312700C DE3886167D1 DE3886167T2 EP0312348A2 EP0312348A3 EP0312348B1 GB8724049D0 JPH01132592A JPH0637505B2 US4966678A	12 January 1993 (12-01-1993) 20 January 1994 (20-01-1994) 30 June 1994 (30-06-1994) 19 April 1989 (19-04-1989) 10 April 1991 (10-04-1991) 08 December 1993 (08-12-1993) 18 November 1987 (18-11-1987) 25 May 1989 (25-05-1989) 18 May 1994 (18-05-1994) 30 October 1990 (30-10-1990)
US4108990A	22 August 1978 (22-08-1978)	US4108990A BE842937A CH620573A5 DE2526711A1 DE2526711B2 DE2610931A1 DE2610931B2 DE2610931C3 DK148376A ES447882A1 FR2313943A1 FR2313943B1 GB1547258A IE43006L IE43006B1 IT1060877B JPS527983A LU75144A1 NL7606385A NO762030A NO145595B NO145595C SE7602501L SU719478A3	22 August 1978 (22-08-1978) 14 December 1976 (14-12-1976) 15 December 1980 (15-12-1980) 16 December 1976 (16-12-1976) 16 June 1977 (16-06-1977) 22 September 1977 (22-09-1977) 20 November 1980 (20-11-1980) 17 September 1981 (17-09-1981) 15 December 1976 (15-12-1976) 16 July 1977 (16-07-1977) 07 January 1977 (07-01-1977) 18 May 1979 (18-05-1979) 06 June 1979 (06-06-1979) 14 December 1976 (14-12-1976) 03 December 1980 (03-12-1980) 30 September 1982 (30-09-1982) 21 January 1977 (21-01-1977) 25 January 1977 (25-01-1977) 16 December 1976 (16-12-1976) 15 December 1976 (15-12-1976) 18 January 1982 (18-01-1982) 28 April 1982 (28-04-1982) 15 December 1976 (15-12-1976) 29 February 1980 (29-02-1980)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			International application No. PCT/CA2018/050933
Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US9085594B2	21 July 2015 (21-07-2015)	US2013184481A1 US9085594B2 CN102872610A CN102872610B EP2545972A1 JP2013018773A JP6108704B2 KR20130009701A KR101767127B1 TW201319264A TWI477612B	18 July 2013 (18-07-2013) 21 July 2015 (21-07-2015) 16 January 2013 (16-01-2013) 31 December 2014 (31-12-2014) 16 January 2013 (16-01-2013) 31 January 2013 (31-01-2013) 05 April 2017 (05-04-2017) 23 January 2013 (23-01-2013) 10 August 2017 (10-08-2017) 16 May 2013 (16-05-2013) 21 March 2015 (21-03-2015)
US2007117994A1	24 May 2007 (24-05-2007)	US2007117994A1 US7321048B2 GB0622601D0 GB2432364A GB2432364B JP2007137883A KR20070053138A	24 May 2007 (24-05-2007) 22 January 2008 (22-01-2008) 20 December 2006 (20-12-2006) 23 May 2007 (23-05-2007) 11 November 2009 (11-11-2009) 07 June 2007 (07-06-2007) 23 May 2007 (23-05-2007)
CA2920646A1	12 August 2017 (12-08-2017)	CA2920646A1 SG11201806724YA TW201802101A WO2017136945A1	12 August 2017 (12-08-2017) 27 September 2018 (27-09-2018) 16 January 2018 (16-01-2018) 17 August 2017 (17-08-2017)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	G 0 3 F	7/40 5 2 1
	G 0 3 F	7/42

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,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,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(72)発明者 ドン・クンハイ
カナダ V 8 N 3 B 3 ブリティッシュコロンビア州 ビクトリア オークワインズストリート
3 9 7 2

(72)発明者 フアブリヤック・ダイアナ
カナダ V 8 W 1 E 4 ブリティッシュコロンビア州 ビクトリア プロートンストリート 3
0 3 - 8 3 8

(72)発明者 グラフ・ウェスレー
シンガポール共和国 0 8 9 3 9 4 シンガポール エバートンロード 4 2 2 2 - 0 4

F ターム(参考) 2H196 AA25 EA06 HA17 HA23 HA34 HA35 LA01
4H049 VN03 VP01 VQ02 VQ21 VQ59 VR22 VR42 VR52 VR54 VS02
VS12 VU24 VV02 VW05 VW02
4K030 AA11 AA14 BA45 FA01
5F058 BA07 BA08 BA09 BB10 BC03 BC04 BD05 BD06 BE10 BF07
BF27 BF29 BF37 BJ10