



(10) 申请公布号 CN 119365470 A

(43) 申请公布日 2025.01.24

(21) 申请号 202380035965.1

(22) 申请日 2023.04.20

(30) 优先权数据

63/334,430 2022.04.25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2023/054018 2023.04.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/209506 EN 2023.11.02

(71) 申请人 海星化学有限公司

地址 加拿大不列颠哥伦比亚省

(72) 发明人 D·法布里亚克 C·康诺瓦

S·塞姆贝拉 C·坎贝尔

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266

专利代理师 徐迅 崔佳佳

(51) Int.Cl.

C07F 7/22 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图8页

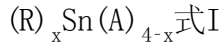
(54) 发明名称

含锡的有机金属化合物

(57) 摘要

公开了式I的含锡的有机金属化合物： $(R)_xSn(A)_{4-x}$ ，其中R选自具有2至10个碳原子的不饱和和烃和任选取代的Cp，A选自胺基、烷氧基和卤化物，X为1至3的整数，以及用于沉积提高了反应性和稳定性的高纯度氧化锡和组合物的高纯度形式的有机金属化合物。

1. 式I的有机金属化合物:



其中:

R是取代的Cp、未取代的Cp或具有2至10个碳原子、或2至8个碳原子或2至4个碳原子的非环状不饱和烃;

A是 $NR^1R^2$ 、 $OR^3$ 、吡咯烷基、吡咯基或卤化物;

$R^1$ 和 $R^2$ 各自独立地选自下组:具有1至10个碳原子的烷基、芳基和酰基;

$R^3$ 选自具有1至10个碳原子的烷基、芳基或酰基;

x是1至3的整数;和

当A是 $NR^1R^2$ 、吡咯烷基、吡咯基或卤化物时,R是取代的Cp或具有2至10个碳原子、或2至8个碳原子或2至4个碳原子的非环状不饱和烃。

2. 根据权利要求1所述的有机金属化合物,其特征在意,所述x为1或2。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的有机金属化合物,其特征在于,所述R是烯丙基或乙烯基。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的有机金属化合物,其特征在于,所述R是直链不饱和烃。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的有机金属化合物,其特征在于,所述R是具有通式: $CR^4R^5CR^6=CR^7R^8$ 的烯丙基,其中 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 各自独立地选自H和具有1至4个碳原子的烷基。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的有机金属化合物,其特征在于,所述R是具有通式: $CR^9=CR^{10}R^{11}$ 的乙烯基,其中 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、和 $R^{11}$ 各自独立地选自H和具有1至4个碳原子的烷基。

7. 根据权利要求1-2中任一项所述的有机金属化合物,其特征在于,所述R为Cp。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的有机金属化合物,其特征在于,所述x为2。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的有机金属化合物,其特征在于,所述A为 $NR^1R^2$ 。

10. 根据权利要求9所述的有机金属化合物,其特征在于,所述 $R^1$ 和 $R^2$ 独立地选自具有1至4个碳原子的烷基。

11. 根据权利要求10所述的有机金属化合物,其特征在于,所述 $R^1$ 为Me或Et。

12. 根据权利要求10所述的有机金属化合物,其特征在于,所述 $R^2$ 是Me或Et。

13. 根据权利要求1-12中任一项所述的有机金属化合物,其特征在于,所述 $R^1$ 和 $R^2$ 不同。

14. 根据权利要求1-8中任一项所述的有机金属化合物,其特征在于,所述A为 $OR^3$ 。

15. 根据权利要求14所述的有机金属化合物,其特征在于,所述 $R^3$ 是具有1至4个碳原子的烷基。

16. 根据权利要求15所述的有机金属化合物,其特征在于,所述 $R^3$ 是Me、Et或<sup>t</sup>Bu。

17. 根据权利要求1-8中任一项所述的有机金属化合物,其特征在于,所述A为吡咯基。

18. 根据权利要求1-8中任一项所述的有机金属化合物,其特征在于,所述A为吡咯烷基。

19. 根据权利要求1-8中任一项所述的有机金属化合物,其特征在于,所述A是卤化物。

20. 根据权利要求1所述的有机金属化合物,其中所述有机金属化合物选自下组( $CH_2=CHCH_2$ )Sn(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、( $CH_2=CH$ )Sn(吡咯烷基)<sub>3</sub>、( $CH_2=CHCH_2$ )Sn(OEt)<sub>3</sub>、(Cp)Sn(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>、( $CH_2=$

$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}$ (吡咯烷基)<sub>2</sub>、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OEt})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}$ (吡咯烷基)<sub>2</sub>、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{OEt})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 、 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{OEt})_2$ 、 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}$ (吡咯烷基)、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{OEt})$  和  $(\text{Cp})_3\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})$ 。

## 含锡的有机金属化合物

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2022年4月25日提交的美国临时申请号63,334,430的优先权,该申请的全部内容并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及可用于沉积高纯度氧化锡的有机金属化合物和高纯度形式的有机金属化合物。更具体地说,本公开描述了可用于沉积提高了反应性和稳定性的高纯度氧化锡的特定化合物和组合物。

### 背景技术

[0004] 极紫外(EUV)光刻技术能够使转移到晶片基板上形成微芯片的图案具有极高的分辨率。遗憾的是,传统的化学放大抗蚀剂在13.5nm(92eV)的EUV波长下透明度高。因此,该行业需要开发新一代光敏材料,以生产用于一系列技术应用的更小的微芯片。

[0005] 提高光敏材料灵敏度的一种策略是将在EUV区域中具有增强吸收率的原子(如Sn)掺入抗蚀剂组合物中。因此,人们需要Sn有机金属具有高反应性和稳定性,用作EUV工艺和沉积工艺中的光敏材料。

### 发明内容

[0006] 发明人确定,降低Sn-C键的键能可以提高Sn光敏材料在某些用途中的性能(暴露于EUV期间Sn-C键的光解断裂会促进交联,从而使这些材料成为优异的负性光致抗蚀剂)。含有不饱和烃的配体,如烯丙基,可能会降低Sn-C键的键能。

[0007] 尽管上述优点降低了光敏材料中Sn-C键的键能,但也可以设想,在其他用途的光敏材料中,加强光敏材料中的Sn-C键也可能是有利的。含有不饱和烃的配体,如乙烯基,可以提供Sn-C键键能的增加。通过加强Sn-C键,键合到Sn的一些配体可以保留在沉积膜中以进行进一步的EUV处理,这在特定用途中可能是有利的。

[0008] 此外,氨基、烷氧基或卤化物配体能够与晶片/基材的OH基团反应,以实现有效的ALD沉积。因此,发明人发现,具有含有不饱和烃的配体和含有氨基、烷氧基或卤化物配体的组合的锡有机金属具有改进的沉积性能,特别是原子层沉积性能,并可用作图案化应用中的光敏材料。

[0009] 在一个方面,公开了以下式I的有机金属化合物:

[0010]  $(R)_x Sn(A)_{4-x}$  式I

[0011] 其中:

[0012] R是取代的Cp、未取代的Cp或具有2至10个碳原子、或2至8个碳原子或2至4个碳原子的非环状不饱和烃;

[0013] A是NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>、OR<sup>3</sup>、吡咯烷基、吡咯基或卤化物;

[0014] R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自为具有1至10个碳原子的烷基;

[0015]  $R^1$ 和 $R^2$ 可以相同或不同；

[0016]  $R^3$ 是具有2至8个碳原子的烷基；

[0017]  $x$ 是1至3的整数；和

[0018] 当A是 $NR^1R^2$ 、吡咯烷基、吡咯基或卤化物时，R是取代的Cp或具有2至10个碳原子、或2至8个碳原子或2至4个碳原子的非环状不饱和烃。

[0019] 在实施方案中，R是烯丙基或乙烯基。在一些实施方案中，烯丙基或乙烯基可以是直链的。或者，烯丙基可以是具有通式： $CR^4R^5CR^6=CR^7R^8$ 的取代的烯丙基，其中 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 各自独立地选自下组：H和具有1至4个碳原子的烷基。类似地，乙烯基可以是具有通式： $CR^9=CR^{10}R^{11}$ 的取代的乙烯基，其中 $R^9$ 、 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 各自独立地选自下组：H和具有1至4个碳原子的烷基。

[0020] 在其他实施方案中，R是Cp，其是具有 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 成分的环境二烯基。根据A，Cp可以是取代的或未取代的。 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 各自独立地选自H和具有1至10个碳原子的烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 可以相同或不同。然而，当A是 $NR^1R^2$ 、吡咯烷基、吡咯基或卤化物时， $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 中的至少一个是具有1至10个碳原子的烷基。

[0021] 在上述任一实施方案中，A是 $NR^1R^2$ 。在这些实施方案中， $R^1$ 和 $R^2$ 独立地选自具有1至4个碳原子的烷基。在实施方案中， $R^1$ 和 $R^2$ 是甲基或乙基。在实施方案中， $R^1$ 和 $R^2$ 是不同的。

[0022] 或者，A可以是 $OR^3$ 。在这些实施方案中， $R^3$ 是具有1至4个碳原子的烷基。在实施方案中， $R^3$ 是甲基、乙基或叔丁基。在其他实施方案中，A是吡咯基、吡咯烷基或卤化物中的一个。

[0023] 在实施方案中，有机金属化合物选自下组： $(CH_2=CHCH_2)Sn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_2=CHCH_2)Sn(NEt_2)_3$ 、 $(CH_2=CHCH_2)Sn(NEtMe)_3$ 、 $(CH_2=CHCH_2)Sn$ (吡咯烷基) $_3$ 、 $(CH_2=CH)Sn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_2=CH)Sn(NEt_2)_3$ 、 $(CH_2=CH)Sn(NEtMe)_3$ 、 $(CH_2=CH)Sn$ (吡咯烷基) $_3$ 、 $(Cp)Sn(NMe_2)_3$ 、 $(Cp)Sn(NEt_2)_3$ 、 $(Cp)Sn(NEtMe)_3$ 、 $(Cp)Sn$ (吡咯烷) $_3$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_2Sn(NEt_2)_2$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_2Sn$ (吡咯烷) $_2$ 、 $(CH_2=CH)_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $(CH_2=CH)_2Sn(NEt_2)_2$ 、 $(CH_2=CH)_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $(CH_2=CH)_2Sn$ (吡咯烷) $_2$ 、 $(Cp)_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $(Cp)_2Sn(NEt_2)_2$ 、 $(Cp)_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $(Cp)_2Sn$ (吡咯烷) $_2$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_3Sn(NMe_2)$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_3Sn(NEt_2)$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_3Sn(NEtMe)$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_3Sn$ (吡咯烷)、 $(CH_2=CH)_3Sn(NMe_2)$ 、 $(CH_2=CH)_3Sn(NEt_2)$ 、 $(CH_2=CH)_3Sn(NEtMe)$ 、 $(CH_2=CH)_3Sn$ (吡咯烷)、 $(Cp)_3Sn(NMe_2)$ 、 $(Cp)_3Sn(NEt_2)$ 、 $(Cp)_3Sn(NEtMe)$ 、 $(Cp)_3Sn$ (吡咯烷)。

[0024] 附图简要说明

[0025] 现在将参照附图通过示例描述本发明的实施例，其中：

[0026] 图1显示了包含 $(CH_2=CHCH_2)Sn(C1)_3$ 在甲苯中的反应混合物的 $^1H$  NMR光谱(300MHz,  $C_6D_6$ )。

[0027] 图2显示了包含 $(CH_2=CHCH_2)Sn(C1)_3$ 在甲苯中的反应混合物的 $^{119}Sn$  NMR光谱(186.55MHz,  $C_6D_6$ )。

[0028] 图3显示了包含 $(CH_2=CHCH_2)_2Sn(C1)_2$ 在甲苯中的反应混合物的 $^1H$  NMR光谱(300MHz,  $C_6D_6$ )。

[0029] 图4显示了在22°C下12小时后，包含 $(CH_2=CHCH_2)Sn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_2Sn(NMe_2)_2$ 和 $(CH_2=CHCH_2)_3Sn(NMe_2)$ 的分离的产物混合物的 $^1H$  NMR光谱(300MHz,  $C_6D_6$ )。

[0030] 图5显示了在22°C下12小时后,包含 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 和 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 的分离的产物混合物的 $^{119}\text{Sn}$  NMR光谱(187MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )。

[0031] 图6显示了包含 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NiPr}_2)_2$ 和 $\text{HNiPr}_2$ 的产物混合物的 $^1\text{H}$  NMR光谱(300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )。

[0032] 图7显示了 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$ 的 $^1\text{H}$  NMR光谱(500MHz  $\text{C}_6\text{D}_6$ )。

[0033] 图8显示了 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$ 的 $^1\text{H}$  NMR光谱(186MHz  $\text{C}_6\text{D}_6$ )。

[0034] 图9显示了 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$ 的蒸汽压曲线。

[0035] 图10显示了 $\text{Cp}^{\text{iPr}}\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 的 $^{119}\text{Sn}$  NMR光谱(186MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )。

[0036] 图11A显示了沉积的中间产物的横截面。

[0037] 图11B示出了显影的中间产物的横截面。

[0038] 图11C示出了蚀刻的中间产物的横截面。

[0039] 图11D显示了最终产物的横截面。

[0040] 图12显示了多级真空蒸馏装置的示意图。

[0041] 详细说明

[0042] 在描述几个示例性实施方案之前,应当理解,本发明不限于以下描述中阐述的构造或工艺步骤的细节。本发明能够具有其他实施方案,并且能够以各种方式实践或实施。

[0043] 本说明书通篇提及的“一实施方案”、“某些实施方案”,“一个或多个实施方案”或“实施方案”是指与实施方案相关的特定特征、结构、材料或特性包含在至少一个实施方案中。因此,在本说明书的各个地方出现的短语,如“在一个或多个实施方案中”、“在某些实施方案中,”或“在一实施方案中”,不一定指代同一实施方案。此外,在一个或多个实施方案中,特定特征、结构、材料或特性可以以任何合适的方式组合。

[0044] 尽管本文所指的是特定的实施方案,但应当理解,这些实施方案仅用于说明本发明的原理和应用。本领域技术人员将明白,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以对本发明的方法和装置进行各种修改和变化。因此,本发明旨在包括在所附权利要求及其等价物范围内的修改和变化。

[0045] 除非明确说明,否则本说明书中提及的“一(a)”或“一(an)”表示一个或多个,不限于单数形式。

[0046] 以下详细描述可以结合附图阅读,其中相同的数字符号表示相同的元件。

[0047] 本发明公开了以下式I的有机金属化合物:

[0048]  $(\text{R})_x\text{Sn}(\text{A})_{4-x}$  式I

[0049] 其中:

[0050] R是取代的Cp、未取代的Cp或具有2至10个碳原子、或2至8个碳原子或2至4个碳原子的非环状不饱和烃;

[0051] A是 $\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $\text{OR}^3$ 、吡咯烷基、吡咯基或卤化物;

[0052]  $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 各自为具有1至10个碳原子的烷基;

[0053]  $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 可以相同或不同;

[0054]  $\text{R}^3$ 是具有2至8个碳原子的烷基;

[0055] x是1至3的整数;和

[0056] 当A是 $\text{NR}^1\text{R}^2$ 、吡咯烷基、吡咯基或卤化物时,R是取代的Cp或具有2至10个碳原子、或

2至8个碳原子或2至4个碳原子的非环状不饱和烃。

[0057] 还公开了高纯度有机金属化合物和纯化有机金属化合物的方法。

[0058] 发明人发现,在式I化合物的合成过程中,发生了解离。例如,产物 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的分子经历了显著的配体交换,导致形成了副产物,如 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 和 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 。预期更大的配体,如取代的烯丙基、取代的乙烯基、取代或未取代的Cp(环戊二烯基)、较重的胺或较重的醇盐在式I化合物中,可能能够通过减少配体交换来防止副产物的产生并提高稳定性。

[0059] 在实施方案中,R是具有通式: $\text{CR}^4\text{R}^5\text{CR}^6=\text{CR}^7\text{R}^8$ 的烯丙基,其中 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 各自独立地选自H和具有1至4个碳原子的烷基,如甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基或正丁基。 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 可以相同或不同。在实施方案中, $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 中的至少一个不是H,例如1,1-二甲基烯丙基,其中 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 都是甲基。在实施方案中, $\text{R}^6$ 不是H,例如2-甲基烯丙基。在实施方案中, $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 中的至少一个不是H,例如3,3-二甲基烯丙基。在一些实施方案中,x为2,式I化合物由下式表示: $(\text{CR}^4\text{R}^5\text{CR}^6=\text{CR}^7\text{R}^8)_2\text{Sn}(\text{A})_2$ ,其中A是 $\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $\text{OR}^3$ 、吡咯烷基、吡咯基或卤化物。

[0060] 在其他实施方案中,R是具有通式: $\text{CR}^9=\text{CR}^{10}\text{R}^{11}$ 的乙烯基,其中 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 各自独立地选自H和具有1至4个碳原子的烷基,如甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基或正丁基。 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 可以相同或不同。在实施方案中, $\text{R}^9$ 不是H,例如1-乙基乙烯基。在实施方案中, $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 中的至少一个不是H,例如2,2-二甲基乙烯基。在一些实施方案中,x为2,式I化合物由下式表示: $(\text{CR}^9=\text{CR}^{10}\text{R}^{11})_2\text{Sn}(\text{A})_2$ ,其中A是 $\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $\text{OR}^3$ 、吡咯烷基、吡咯基或卤化物。

[0061] 上述式I化合物中的任何一种包括其中x为1的那些。在这些实施方案中,式I化合物由下式表示: $(\text{R})\text{Sn}(\text{A})_3$ ,其中R是具有2至10个碳原子的非环状不饱和烃。式I化合物还包括其中x为3的那些。在这些替代实施方案中,式I化合物由下式表示: $(\text{R})_3\text{Sn}(\text{A})$ ,其中R是具有2至10个碳原子的非环状不饱和烃。

[0062] 由下式: $(\text{R})_x\text{Sn}(\text{A})_{4-x}$ 表示的上述式I化合物中的任何一种包括其中R是具有2至8个碳原子的非环状不饱和烃的那些。此外,式I化合物包括其中R是具有2至4个碳原子的非环状不饱和烃的那些。

[0063] 上述式I化合物中的任何一种包括其中A为 $\text{NR}^1\text{R}^2$ 的那些。 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 独立地选自H、具有1至10个碳原子的烷基、芳基或酰基。 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 可以相同或不同。在一特定的实施方案中, $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 各自是具有1至10个碳原子的烷基。在一更具体的实施方案中, $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 各自是具有2至4个碳原子的烷基。更具体地说, $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 可以各自选自下组:甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基和正丁基。

[0064] 对于上述任何化合物,可以设想R可以是直链不饱和烃或支链不饱和烃。

[0065] 上述式I化合物中的任何一种还包括其中A为 $\text{OR}^3$ 的那些。在这些实施方案中,式I化合物由下式表示: $(\text{R})_x\text{Sn}(\text{OR}^3)_{4-x}$ ,其中 $\text{R}^3$ 是具有2至8个碳原子的烷基。在其他实施方案中, $\text{R}^3$ 选自具有1至4个碳原子的烷基。更具体地说, $\text{R}^3$ 可以选自下组:甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基和正丁基。

[0066] 当A是烷氧基,如 $\text{OR}^3$ 时,R可以是Cp。在这些实施方案中,式I化合物由下式表示: $(\text{Cp})_x\text{Sn}(\text{OR}^3)_{4-x}$ ,其中Cp是具有 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 和 $\text{R}^{16}$ 成分的五元二烯基。Cp可以是未取代的,其中 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 和 $\text{R}^{16}$ 是H,或者是取代的,其中 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 和 $\text{R}^{16}$ 中的至少一个独立地

选自具有1至10个碳原子的烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 可以相同或不同。

[0067] 当A是胺基,如 $NR^1R^2$ ,或吡咯烷基、吡咯基或卤化物时,R可以是被取代的Cp,其中 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 中的至少一个独立地选自具有1至10个碳原子的烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 可以相同或不同。

[0068] 式I化合物包括其中A为吡咯烷基或吡咯基的那些。这些实施方案分别由通式: $(R)_xSn$ (吡咯烷基) $_{4-x}$ 或 $(R)_xSn$ (吡咯基) $_{4-x}$ 表示。预期A也可以是卤化物,如氯、溴或碘。

[0069] 当R为Cp时,式I化合物 $(Cp)_xSn(A)_{4-x}$ 可以按如下合成。在手套箱中,将 $SnCl_4$ 和无水己烷装入1L圆底烧瓶中。冷却时滴加1当量的 $NaCp \cdot (NaC_5Me_5)$ 。将反应混合物在室温下搅拌1小时。将反应烧瓶放回冷却浴中,向烧瓶中加入3当量的NaOMe的无水THF溶液。通过减压蒸馏去除溶剂。通过升华将产物分离。

[0070] 式I的特定有机金属化合物包括以下: $(CH_2=CHCH_2)Sn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_2=CHCH_2)Sn(NEt_2)_3$ 、 $(CH_2=CHCH_2)Sn(NEtMe)_3$ 、 $(CH_2=CHCH_2)Sn$ (吡咯烷基) $_3$ 、 $(CH_2=CH)Sn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_2=CH)Sn(NEt_2)_3$ 、 $(CH_2=CH)Sn(NEtMe)_3$ 、 $(CH_2=CH)Sn$ (吡咯烷基) $_3$ 、 $(Cp)Sn(NMe_2)_3$ 、 $(Cp)Sn(NEt_2)_3$ 、 $(Cp)Sn(NEtMe)_3$ 、 $(Cp)Sn$ (吡咯烷) $_3$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_2Sn(NEt_2)_2$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_2Sn$ (吡咯烷) $_2$ 、 $(CH_2=CH)_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $(CH_2=CH)_2Sn(NEt_2)_2$ 、 $(CH_2=CH)_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $(CH_2=CH)_2Sn$ (吡咯烷) $_2$ 、 $(Cp)_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $(Cp)_2Sn(NEt_2)_2$ 、 $(Cp)_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $(Cp)_2Sn$ (吡咯烷) $_2$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_3Sn(NMe_2)$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_3Sn(NEt_2)$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_3Sn(NEtMe)$ 、 $(CH_2=CHCH_2)_3Sn$ (吡咯烷)、 $(CH_2=CH)_3Sn(NMe_2)$ 、 $(CH_2=CH)_3Sn(NEt_2)$ 、 $(CH_2=CH)_3Sn(NEtMe)$ 、 $(CH_2=CH)_3Sn$ (吡咯烷)、 $(Cp)_3Sn(NMe_2)$ 、 $(Cp)_3Sn(NEt_2)$ 、 $(Cp)_3Sn(NEtMe)$ 、 $(Cp)_3Sn$ (吡咯烷)。

[0071] 降低Sn-C键的键强度可以提高Sn光敏材料在暴露于EUV时Sn-C键光解断裂过程中的性能。这将促进交联,从而使这些材料成为优异的负性光致抗蚀剂。烯丙基配体等不饱和烃是这种应用的理想化合物。此外,Sn-烯丙基键的存在将提高该分子在 $SnO_2$ 薄膜形成过程中的反应性。

[0072] 在光敏材料中,增加Sn-C键的结合强度也可能是有利的。含有不饱和烃的配体,如乙烯基,可以提供Sn-C键键能的增加。通过加强Sn-C键,键合到Sn的一些配体可以保留在沉积膜中以进行进一步的EUV处理,这可能是有利的。

[0073] 式I化合物可以通过本领域已知的方法制备。以下实施例是对这些过程的说明,但并不意味着是限制性的。

[0074] 实施例1: $(CH_2=CHCH_2)Sn(C1)_3$ 的合成

[0075] 在双歧管上,将6.0mL  $SnCl_4$  (51mmol)、约60mL无水甲苯和磁力搅拌棒装入小Schlenk烧瓶中。在室温下搅拌的同时,滴加4.1mL  $Sn$ (烯丙基) $_4$  (17mmol)。将反应混合物在22°C下搅拌90分钟。收集一小部分样品进行 $^1H$  NMR和 $^{119}Sn$  NMR分析,确认形成了 $(CH_2=CHCH_2)Sn(C1)_3$ ,如图1和图2所示。去除溶剂可能会影响稳定性。表征: $^1H$  NMR (300MHz,  $C_6D_6$ ) (图1): 1.72ppm (m,  $^2J_{H119Sn} = 120Hz$ ,  $^2J_{H117Sn} = 124Hz$ , 1H, 烯丙基 $CH_2$ ), 1.75ppm (m,  $^2J_{H119Sn} = 118Hz$ ,  $^2J_{H117Sn} = 124Hz$ , 1H, 烯丙基 $CH_2$ ), 4.69ppm (m,  $^3J_{HH} = 16.6Hz$ , 1H, 烯丙基 $CH_2$ ), 4.74ppm (m,  $^3J_{HH} = 9.7Hz$ , 1H, allyl  $CH_2$ ), 5.15ppm (m, 1H, 烯丙基CH)。  $^{119}Sn$  NMR (186.55MHz,  $C_6D_6$ ) (图2): -26.8ppm。

[0076] 实施例2:  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$ 的合成

[0077] 在双歧管上,向小Schlenk烧瓶中装入2.0mL  $\text{SnCl}_4$  (17mmol)、约30mL无水甲苯和磁力搅拌棒。在室温下搅拌的同时,滴加4.1mL  $\text{Sn}(\text{烯丙基})_4$  (17mmol)。将反应混合物在22℃下搅拌90分钟。收集一小部分样品进行 $^1\text{H}$  NMR和 $^{119}\text{Sn}$  NMR分析,确认形成了 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$ ,如图3所示。去除溶剂可能会影响稳定性。表征: $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (图3): 1.96ppm (m, 1H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 1.99ppm (m, 1H, allyl  $\text{CH}_2$ ), 4.80-4.88ppm (m, 2H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 5.57ppm (m, 1H, 烯丙基CH)。 $^{119}\text{Sn}$  NMR (186.55MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 48.3ppm。

[0078] 实施例3:  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的合成

[0079] 在双歧管上,向1L圆底烧瓶中加入82mL BuLi (2.5M在己烷中, 0.205mol)、约500mL无水甲苯和磁力搅拌棒。将烧瓶置于冰水浴中,以每分钟284mL (0.251mol)的速率将 $\text{HNMe}_2$ 鼓泡通过反应混合物20分钟。将反应烧瓶从冷却浴中取出,在22℃下搅拌90分钟。

[0080] 同时,通过将6.0mL  $\text{SnCl}_4$  (0.051mol)在约100mL无水甲苯中与12.3mL  $\text{Sn}(\text{烯丙基})_4$  (0.051mol)反应制备 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$ 。将该反应在22℃下搅拌60分钟。将装有 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$ 的烧瓶放回冰水浴中,通过滴管将 $\text{LiNMe}_2$ 混合物缓慢滴加到烧瓶中。将最终的反应混合物从冷却浴中取出,在22℃下搅拌50分钟。

[0081] 停止搅拌,使 $\text{LiCl}$ 盐沉淀过夜。第二天,将液体层转移到新的圆底烧瓶中。通过减压蒸馏去除溶剂。通过减压蒸馏(40℃,  $2.0-4.5 \times 10^{-2}$  Torr)分离最终产物。检测到 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的显著配体交换,导致形成 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 和 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 。最终,产物分布达到50:25:25mol%。

## [0082] 表征:

[0083]  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ :  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (图4): 1.87ppm (dd,  $^2J_{\text{HH}}=1.2\text{Hz}$ ;  $^3J_{\text{HH}}=0.7\text{Hz}$ , 3H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 1.90ppm (dd,  $^2J_{\text{HH}}=1.2\text{Hz}$ ;  $^3J_{\text{HH}}=0.7\text{Hz}$ , 3H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 2.73ppm (s,  $^3J_{\text{H119Sn}}=42.6\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{H117Sn}}=41.1\text{Hz}$ , 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.82ppm (m, 3H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 4.93ppm (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=16.8\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}}=3.2\text{Hz}$ ,  $^2J_{\text{HH}}=1.2\text{Hz}$ ; 3H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 5.9ppm (m, 3H, 烯丙基CH)。 $^{119}\text{Sn}$  NMR (186.55MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (图5): -6.9ppm。

[0084]  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ :  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (图4): 1.92ppm (dd,  $^2J_{\text{HH}}=1.2\text{Hz}$ ;  $^3J_{\text{HH}}=0.7\text{Hz}$ , 2H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 1.94ppm (dd,  $^2J_{\text{HH}}=1.2\text{Hz}$ ;  $^3J_{\text{HH}}=0.7\text{Hz}$ , 2H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 2.78ppm (s,  $^3J_{\text{H119Sn}}=43.6\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{H117Sn}}=41.6\text{Hz}$ , 12H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.83ppm (m, 2H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 4.97ppm (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=16.8\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}}=3.0\text{Hz}$ ,  $^2J_{\text{HH}}=1.2\text{Hz}$ ; 2H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 5.9ppm (m, 2H, 烯丙基CH)。 $^{119}\text{Sn}$  NMR (186.55MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (图5): -21.6ppm。

[0085]  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ :  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (图4): 1.93ppm (dd,  $^2J_{\text{HH}}=1.5\text{Hz}$ ;  $^3J_{\text{HH}}=1.0\text{Hz}$ , 1H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 1.95ppm (dd,  $^2J_{\text{HH}}=1.5\text{Hz}$ ;  $^3J_{\text{HH}}=1.0\text{Hz}$ , 1H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 2.81ppm (s,  $^3J_{\text{H119Sn}}=46.1\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{H117Sn}}=44.1\text{Hz}$ , 18H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.83ppm (m,  $^3J_{\text{HH}}=9.9\text{Hz}$ , 1H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 4.97ppm (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=16.8\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}}=3.0\text{Hz}$ ,  $^2J_{\text{HH}}=1.2\text{Hz}$ ; 1H, 烯丙基 $\text{CH}_2$ ), 5.9ppm (m, 1H, 烯丙基CH)。 $^{119}\text{Sn}$  NMR (186.55MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (图5): -64.9ppm。

[0086] 实施例4:  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 的合成

[0087] 在双歧管上,向Schlenk烧瓶中加入27.5mL nBuLi (2.5M在己烷中, 0.069mol)、约125mL无水甲苯和磁力搅拌棒。将烧瓶置于冰水浴中,将 $\text{HNEt}_2$  (7.4mL, 0.072mol)在约20mL无水甲苯中的溶液逐滴加入反应烧瓶中。将反应烧瓶从冷却浴中取出,在22℃下搅拌40分

钟。

[0088] 同时,通过将2.0mL  $\text{SnCl}_4$  (0.017mol) 在约80mL无水甲苯中与4.1mL  $\text{Sn}$  (烯丙基)<sub>4</sub> (0.017mol) 反应,制备  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$ 。将该反应在22℃下搅拌60分钟。将含有  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$  的烧瓶放回冰水浴中,通过滴管将  $\text{LiNMe}_2$  混合物缓慢滴加到烧瓶中。从冷却浴中取出最终的反应混合物,在22℃下搅拌30分钟,然后在减压下进行蒸馏以去除溶剂并收集产物(80℃,0.05Torr)。

[0089] 表征:<sup>1</sup>H NMR (300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1.08ppm (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.9Hz, 12H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 1.95ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=1.5Hz; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=1.0Hz, 2H, 烯丙基CH<sub>2</sub>), 1.98ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=1.5Hz; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=1.0Hz, 2H, 烯丙基CH<sub>2</sub>), 3.04ppm (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.9Hz, 8H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 4.86ppm (m, 2H, 烯丙基CH<sub>2</sub>), 4.98ppm (m, 2H, 烯丙基CH<sub>2</sub>), 5.9ppm (m, 2H, 烯丙基CH)。<sup>119</sup>Sn NMR (134.35MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -24.8ppm。

[0090] 实施例5:  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NiPr}_2)_2$  的合成

[0091] 在双歧管上,向1L圆底烧瓶中装入29.9mL nBuLi (2.5M在己烷中,0.075mol)、约500mL无水甲苯和磁力搅拌棒。将烧瓶置于冰水浴中,将HNiPr<sub>2</sub> (11mL,0.079mol) 在约20mL无水甲苯中的溶液逐滴加入反应烧瓶中。将反应烧瓶从冷却浴中取出,在22℃下搅拌过夜。然后将反应烧瓶转移到冰水浴中。

[0092] 同时,通过使2.19mL  $\text{SnCl}_4$  (0.019mol) 在约100mL无水甲苯中与4.49mL  $\text{Sn}$  (烯丙基)<sub>4</sub> (0.019mol) 反应,制备  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$ 。将该反应在22℃下搅拌3小时。通过滴管将  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$  混合物缓慢滴加到圆底烧瓶中。将最终的反应混合物从冷却浴中取出,在22℃下搅拌过夜。从最终产物混合物中去除溶剂后,对产物和残余物中的一些游离胺进行了表征。该产物为固体,没有配体交换的迹象。

[0093] 表征:<sup>1</sup>H NMR (300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (图6): 0.89ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.7Hz, 24H, iPr-CH<sub>3</sub>), 1.89ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=1.0Hz; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=1.2Hz, 2H, 烯丙基CH<sub>2</sub>), 1.92ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=1.0Hz; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=1.2Hz, 2H, 烯丙基CH<sub>2</sub>), 3.17ppm (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.7Hz, 4H, iPr-CH), 4.68ppm (m, 2H, 烯丙基CH<sub>2</sub>), 4.78ppm (m, 2H, 烯丙基CH<sub>2</sub>), 5.80ppm (m, 2H, 烯丙基CH)。

[0094] 实施例6:  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SnCl}$  的合成

[0095] 该配合物的合成基于Sanders D.Rosenberg&Ambrose J.Gibbons Jr.,《四乙烯基锡与四氯化锡的歧化以及一些乙烯基锡化合物与溴的裂解(The Disproportionation of Tetravinyltin with Tin Tetrachloride and the Cleavage of Some Vinyltin Compounds with Bromine)》,79J.AM.CHEM.SOC' Y.2138 (1957),<https://doi.org/10.1021/ja01566a029>[以下简称Rosenberg&Gibbons]。该配合物未被分离,并用于以下盐复分解反应步骤。表征:<sup>1</sup>H (300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): dd 5.77ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=2.7Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=19.9Hz, 3H, 乙烯基-CH), dd 5.98ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=2.7Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=13.4Hz, 3H, 乙烯基-CH), dd 6.14ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=13.4Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=19.9Hz, 3H, 乙烯基-CH)。<sup>119</sup>Sn (186MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s-53.8ppm。

[0096] 实施例7:  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$  的合成

[0097] 在双歧管上,向500mL圆底烧瓶中装入10.5mL nBuLi (2.5M在己烷中,0.0263mol)、约250mL无水己烷和磁力搅拌棒。将HNEt<sub>2</sub> (2.8mL,0.027mol) 逐滴加入反应烧瓶中。将反应混合物在22℃下搅拌60分钟。

[0098] 同时,通过使3.5mL  $\text{Sn}$  (乙烯基)<sub>4</sub> (0.019mol) 和0.8mL  $\text{SnCl}_4$  (0.0068mol) 反应制备  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SnCl}$ 。将该反应在40℃下搅拌90分钟。见Rosenberg&Gibbons。

[0099] 通过滴管将  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SnCl}$  混合物缓慢加入到  $\text{LiNEt}_2$  混合物中。将最终的反应混合物在  $22^\circ\text{C}$  下搅拌过夜。第二天,通过减压蒸馏除去溶剂,然后将产物收集在单独的接收瓶中 ( $0.08\text{Torr}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ),收集到  $5.2\text{g}$  产物 (75% 收率)。

[0100] 表征:  $^1\text{H}$  (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (图7): t 1.10ppm ( $^3\text{J}_{\text{HH}}=6.9\text{Hz}$ , 6H,  $\text{NEt}-\text{CH}_3$ ), q 3.08ppm ( $^3\text{J}_{\text{HH}}=6.9\text{Hz}$ , 4H,  $\text{NEt}-\text{CH}_2$ ), dd 5.82ppm ( $^3\text{J}_{\text{HH}}=3.2\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}}=20.5\text{Hz}$ , 3H, 乙烯基-CH), dd 6.16ppm ( $^3\text{J}_{\text{HH}}=3.2\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}}=13.7\text{Hz}$ , 3H, 乙烯基-CH), dd 6.40ppm ( $^3\text{J}_{\text{HH}}=13.7\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}}=20.5\text{Hz}$ , 3H, 乙烯基-CH)。  $^{119}\text{Sn}$  (186MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (图8): s-104.1ppm。

[0101] 图9显示了  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$  的蒸汽压曲线。蒸汽压测量值:  $\log_{10}P=-2691.6/T+8.6502$ 。蒸汽压测量结果如下:少量液体在温度和压力可控的封闭系统中蒸发。在设定温度下,压力缓慢下降,直到液体样品以一定的速率蒸发,该速率是通过测量液体正上方冷凝器中液体的下降速率来确定的。在8-10个温度下重复此操作,并重复两次。将结果与校准标准的并排运行进行比较,该校准标准有助于调整测得的下降速率和温度下的压力与该温度下的已知蒸汽压。

[0102] 实施例8:  $\text{Cp}^{\text{iPr}}\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$  的合成

[0103] 在手套箱中,向一个小Schlenk烧瓶中装入  $1.2\text{mL}$   $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$  ( $4.7\text{mmol}$ ) 和约  $13\text{mL}$  无水THF。加入  $0.679\text{g}$  氯化钠 ( $5.2\text{mmol}$ )。将Schlenk烧瓶转移到双歧管上,在  $76^\circ\text{C}$  下回流4小时。反应混合物的NMR分析证实有  $\text{Cp}^{\text{iPr}}\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$  形成。分离后,该产物为固体。

[0104] 表征:  $^1\text{H}$  (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): d 1.36ppm ( $^3\text{J}_{\text{HH}}=6.7\text{Hz}$ , 6H,  $\text{iPr}-\text{CH}_3$ ), s 3.06ppm ( $^3\text{J}_{\text{H}^{119}\text{Sn}}=42.1\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{H}^{117}\text{Sn}}=40.4\text{Hz}$ , 18H,  $\text{NMe}_2$ ), sept 3.18 ( $^3\text{J}_{\text{HH}}=6.7\text{Hz}$ , 1H,  $\text{iPr}-\text{CH}$ ), m 6.21 (2H,  $\text{Cp}-\text{H}$ ), m 6.32 (2H,  $\text{Cp}-\text{H}$ )。  $^{119}\text{Sn}$  (186MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (图10): s 63.9ppm。

[0105] 与本领域已知的化合物相比,式I化合物可以具有改进的热稳定性和表面反应性,从而改进ALD膜。较差的热稳定性会阻碍ALD沉积过程中前体与基材表面的反应性,也就是说,前体在ALD沉积之前不应分解。与ALD相反,在CVD工艺中,使用高能量和高温在工艺温度下使前体反应。然后,已经反应的前体在基材上反应。由于CVD工艺使用的能量要大得多,并且在反应前会分解前体,因此前体的反应性在CVD工艺中不如ALD工艺重要。

[0106] 负性抗蚀剂沉积

[0107] 图11A-11D显示了使用式I化合物的负性抗蚀剂沉积的典型过程。提供了一种多层基材10。在所示的实施例中,层10A是基材中唯一要图案化的层。随后,在层10A上沉积包括式I化合物的光敏材料层30。然后,将掩模40选择性地施加在光敏材料层30的部分上,使得光敏材料层30的未曝光部分30A被掩模40覆盖,并且光敏材料层30的曝光部分30B不被掩模40覆盖。最后,在所示的实施例中,在掩模40和光敏材料层30上施加掩模玻璃层50。因此,形成如图11A所示的沉积中间部分1a。

[0108] 然后,沉积的中间部分1a通过掩模40用极紫外 (EUV) 光照射,导致Sn-C键的光解断裂,从而促进交联。在照射之后,对沉积的中间部分1a进行烘烤以使  $\text{SnO}_2$  层致密化。然后,移除玻璃掩模50。

[0109] 显影步骤如图11B所示。在显影步骤期间,去除在照射期间未暴露于EUV光的光敏材料层30的未暴露部分30A,使得仅保留光敏材料层30的暴露部分30B。如图11B所示,未暴露部分30B位于多层基材10的层10A之上。因此,形成如图11B所示的显影的中间产物1b。

[0110] 在蚀刻步骤中,如图11C所示,多层基板10的层10A被蚀刻成所需的图案。蚀刻产生

层10B,其被光敏材料层30的暴露部分30B覆盖。因此,形成如图11C所示的蚀刻中间产物1c。

[0111] 最后,去除光敏材料层30的暴露部分30B,留下所需的图案。图11D显示了由此产生的图案。因此,形成如图11D所示的产物1。

[0112] 式I化合物对于负性抗蚀剂沉积方法特别有利,因为通过使用烯丙基或乙烯基配体调节Sn-C的键能可以提高Sn光敏材料的性能。预期在暴露于EUV光期间Sn-C键的光解断裂将促进交联,从而使这些材料优于本领域已知的材料。

#### [0113] 多级蒸馏

[0114] 从通过水解反应从分子中剥离配体所需的活化能的理论模型来看,分子之间的活化能范围很广。因此,观察到反应性的差异。这表明,当活化能较低时,该分子可能是形成 $\text{SnO}_2$ 的高反应性分子,但该值也表明,该分子在合成和纯化过程中可能更容易分解和反应。因此,难以获得式I范围内化合物的纯度,特别是大于95%或甚至大于99%的测定纯度。

[0115] 然而,对于式I范围内的化合物,使用多级真空蒸馏可以获得大于95%甚至大于99%的测定纯度。已知化学制造业中有各种形式的多级蒸馏,但尚未用于纯化包括式I化合物的有机金属材料。

[0116] 如图12所示,多效或多级蒸馏(MED)是一种常用于海水淡化的蒸馏过程。它由多个级或“效果”组成。(在图14的示意图中,第一级位于顶部。每级的顶部区域是蒸汽,每级的底部区域是液体进料。沿着图中左侧和VC底部管道流过的材料是冷凝物。没有显示进料如何进入第一级以外的其他级,但这些部分应该很容易理解。F-进料口。S-加热蒸汽进料口。C-加热蒸汽出料口。W-纯化材料(冷凝物)排出口。R-废料排出口。O-冷却液入口。P-冷却液出口。VC是最后一级冷却器。)在每级中,进料被管中的蒸汽加热。一些原料蒸发,这些蒸汽流入下一级的管道,加热并蒸发更多的馏出物。每级基本上都重复使用前一部分的能量。

[0117] 该装置可以看作是一系列由管壁隔开的封闭空间,一端有热源,另一端有散热器。每个空间都通过真空处于低于大气压的压力下。每个空间由两个连通的子空间组成,即n级管道的外部 and n+1级管道的内部。每个空间的温度和压力都低于前一个空间,管壁的温度介于两侧流体的温度之间。空间中的压力不能与两个子空间壁的温度平衡;它具有中间压力。结果,第一子空间中的压力过低或温度过高,进料蒸发。在第二个子空间中,压力过高或温度过低,蒸汽凝结。这将蒸发能量从较暖的第一子空间携带到较冷的第二子空间。在第二个子空间,能量通过传导穿过管壁流向较冷的下一个空间。

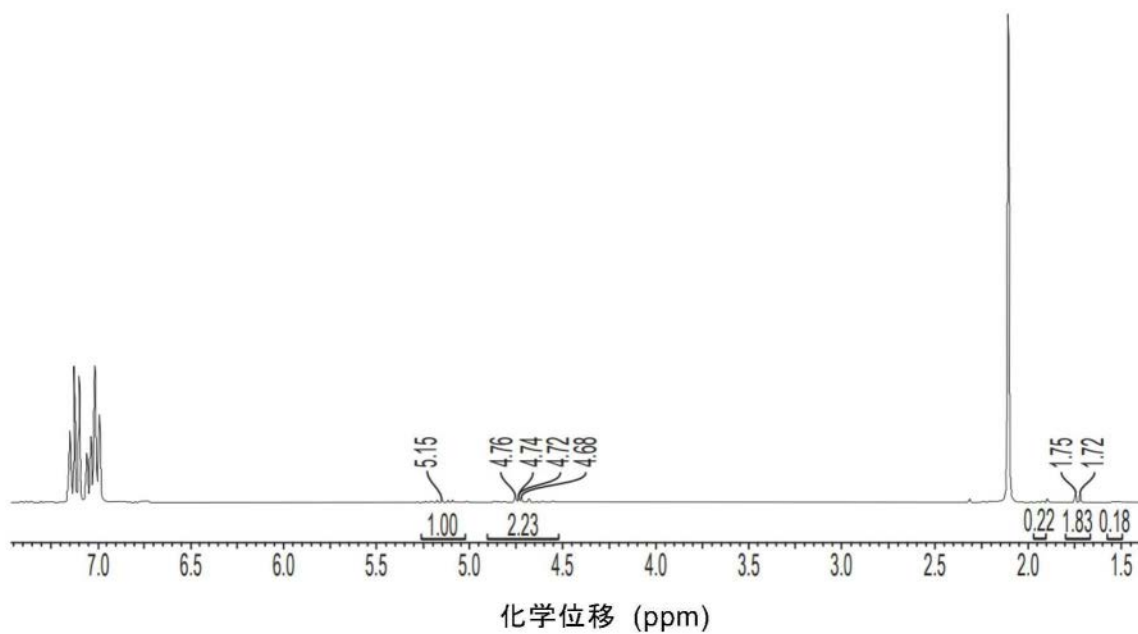


图1. 包含  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{Cl})_3$  在甲苯中的反应混合物的  $^1\text{H}$  NMR 光谱 (300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

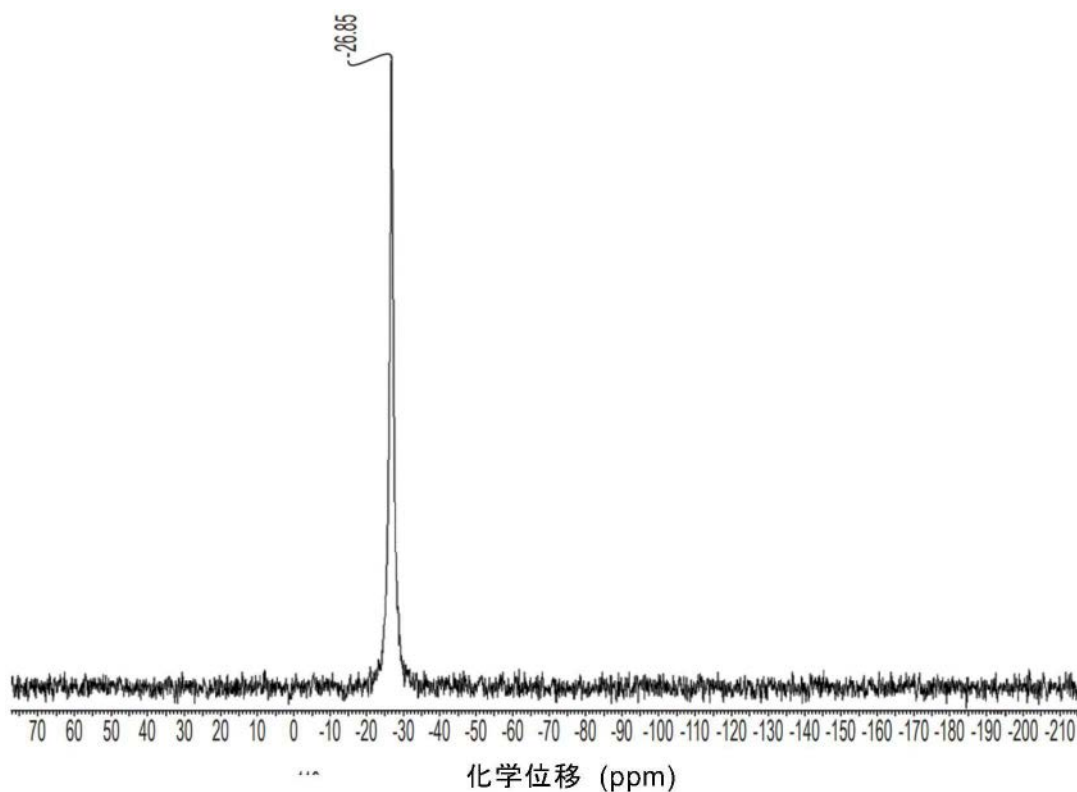


图2. 包含  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{Cl})_3$  在甲苯中的反应混合物的  $^{119}\text{Sn}$  NMR 光谱 (186.55MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

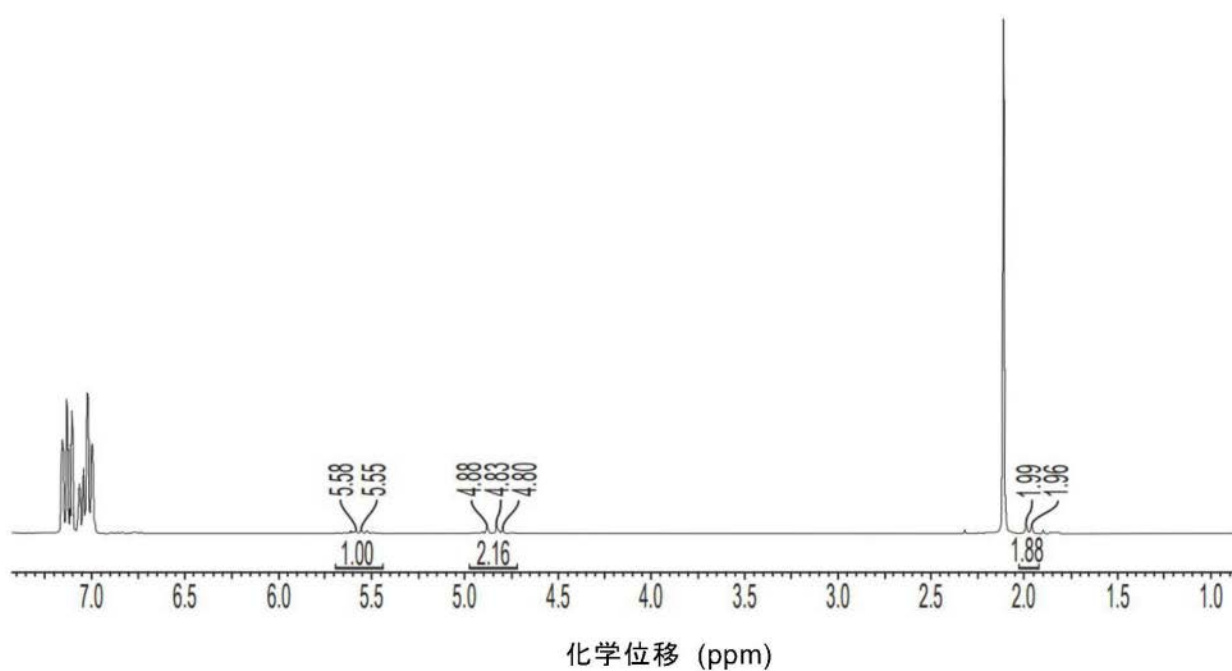


图3. 包含  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$  在甲苯中的反应混合物的  $^1\text{H}$  NMR 光谱 (300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

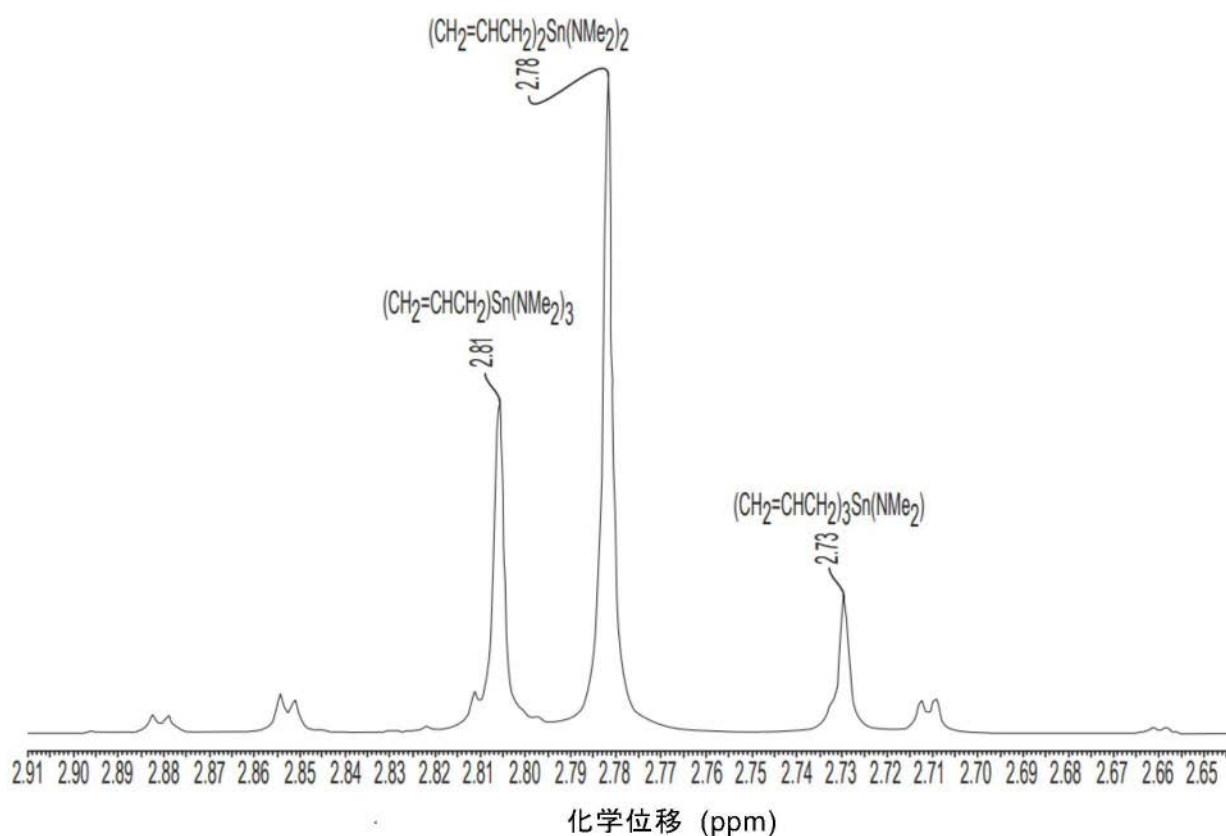


图4. 在  $22^\circ\text{C}$  下 12 小时后, 包含  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$  和  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$  的分离的产物混合物的  $^1\text{H}$  NMR 光谱 (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

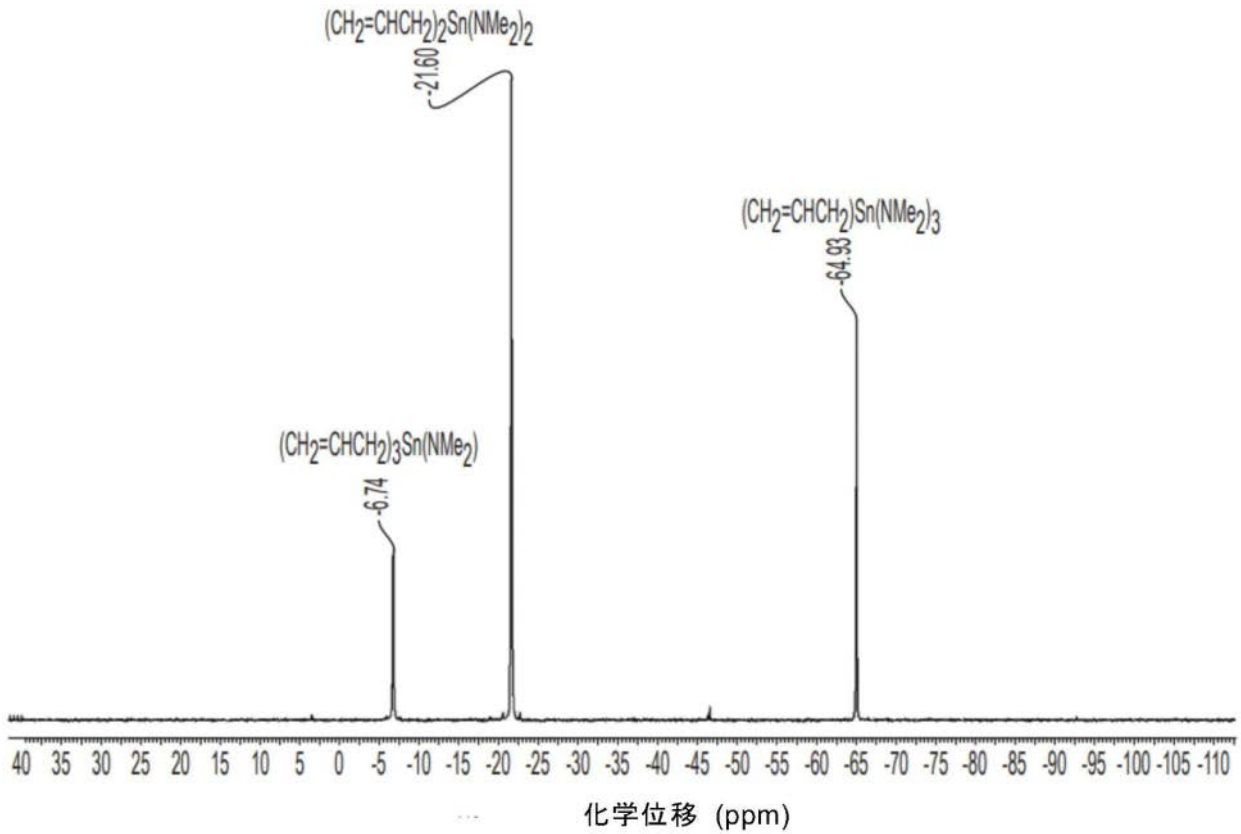


图5. 在22℃下12小时后, 包含  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$  和  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$  的分离的产物混合物的  $^{119}\text{Sn}$  NMR 光谱 (187MHz, C6D6)

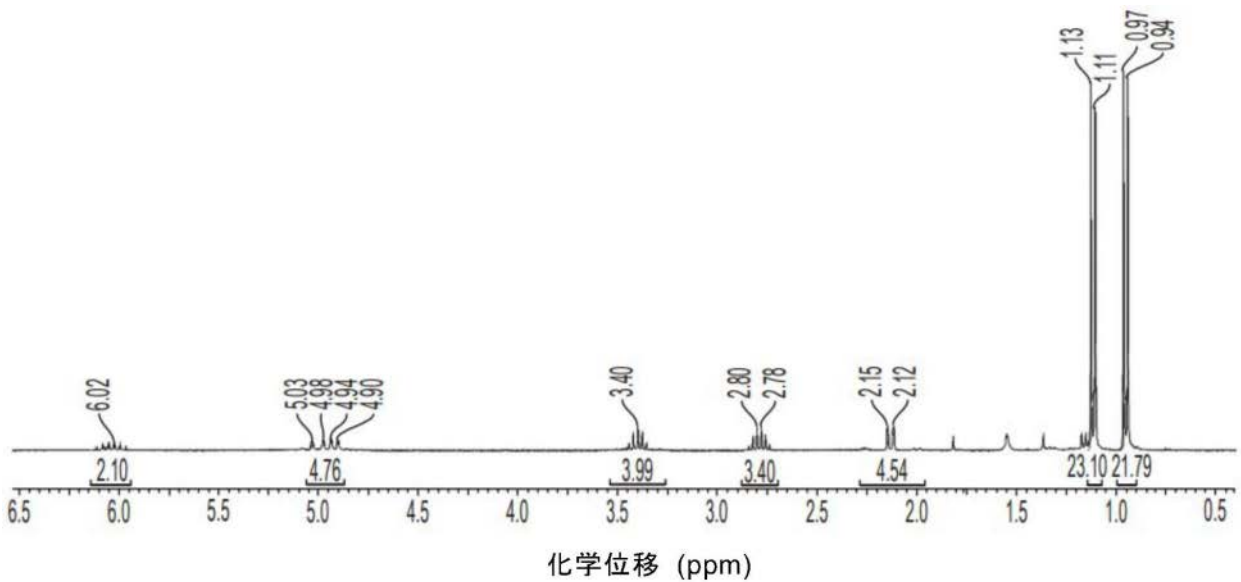


图6. 包含  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$  和  $\text{HN}i\text{Pr}_2$  的产物混合物的  $^1\text{H}$  NMR 光谱 (300 MHz, C6D6)

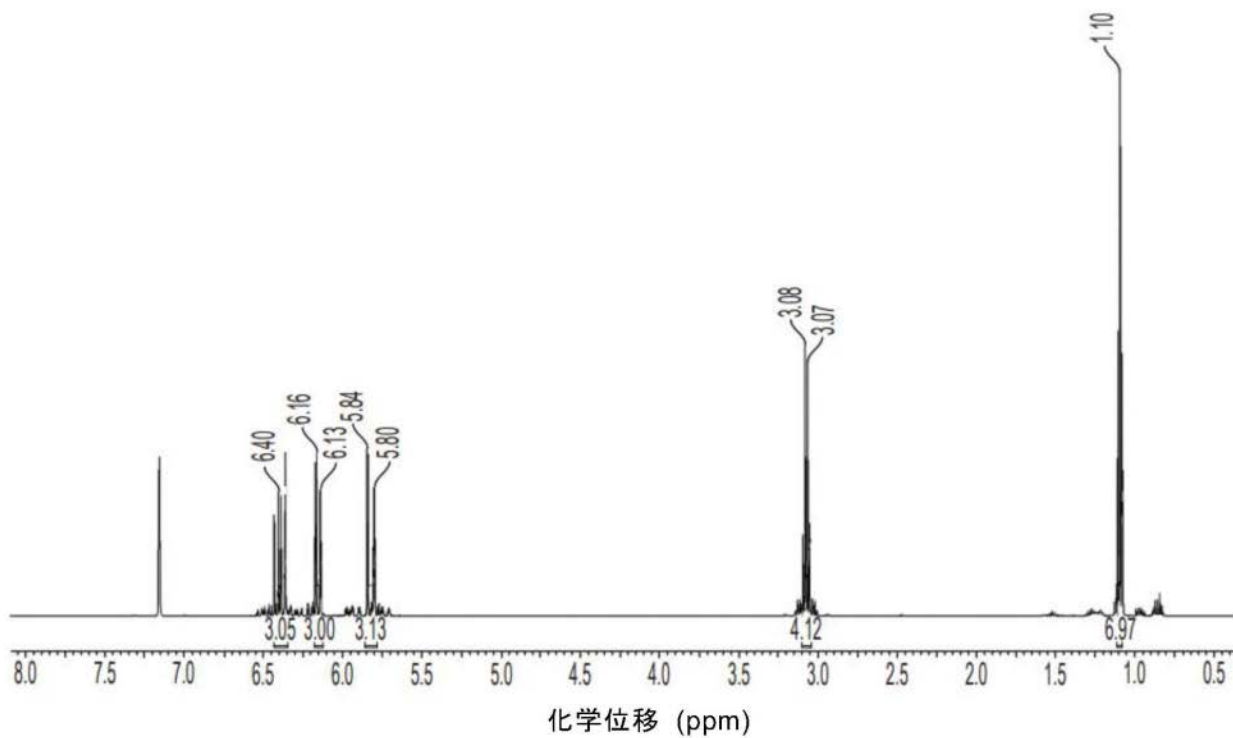


图7. (CH<sub>2</sub>=CH)<sub>3</sub>Sn(NEt<sub>2</sub>)的<sup>1</sup>H NMR光谱(500 MHz CDCl<sub>3</sub>)

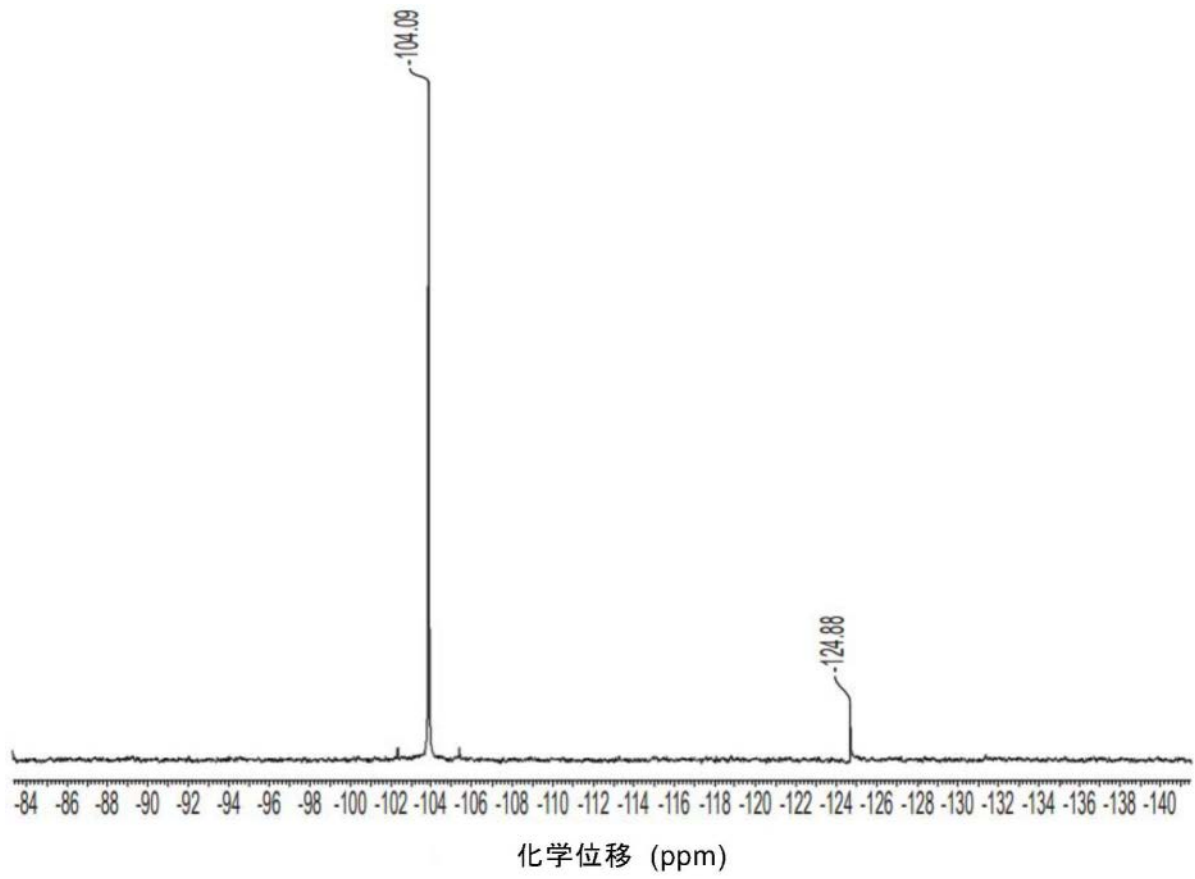


图8. (CH<sub>2</sub>=CH)<sub>3</sub>Sn(NEt<sub>2</sub>)的<sup>1</sup>H NMR光谱 (186 MHz C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

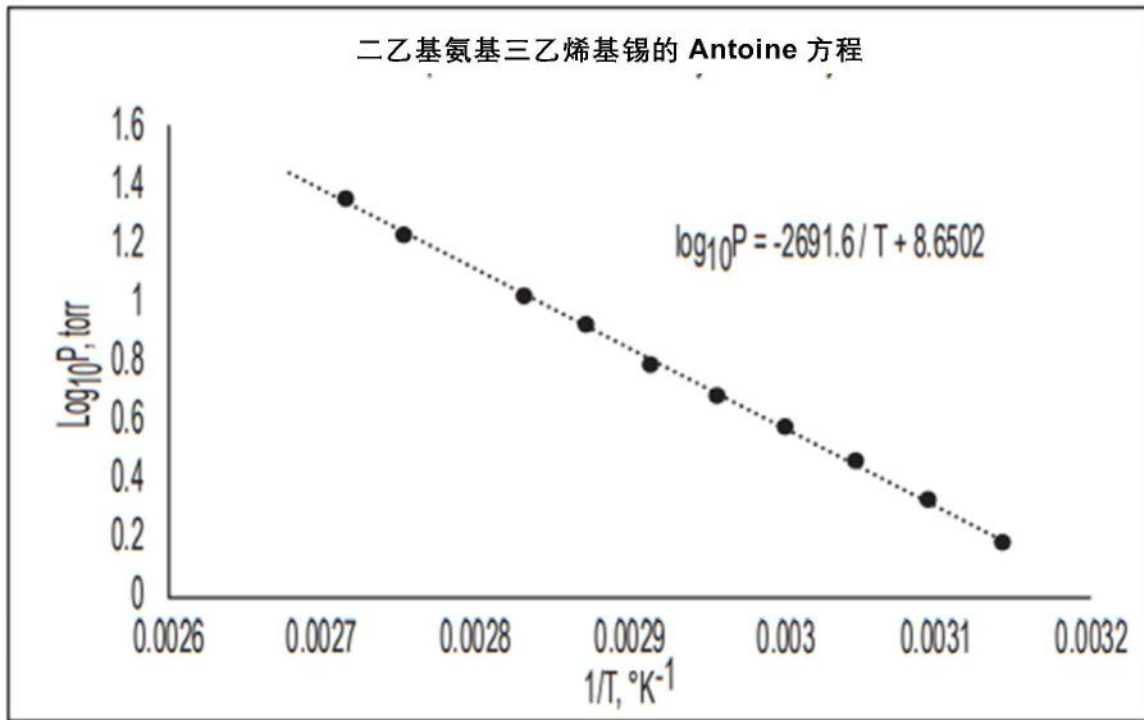


图9. (CH<sub>2</sub>=CH)<sub>3</sub>Sn(NEt<sub>2</sub>) 的蒸汽压曲线

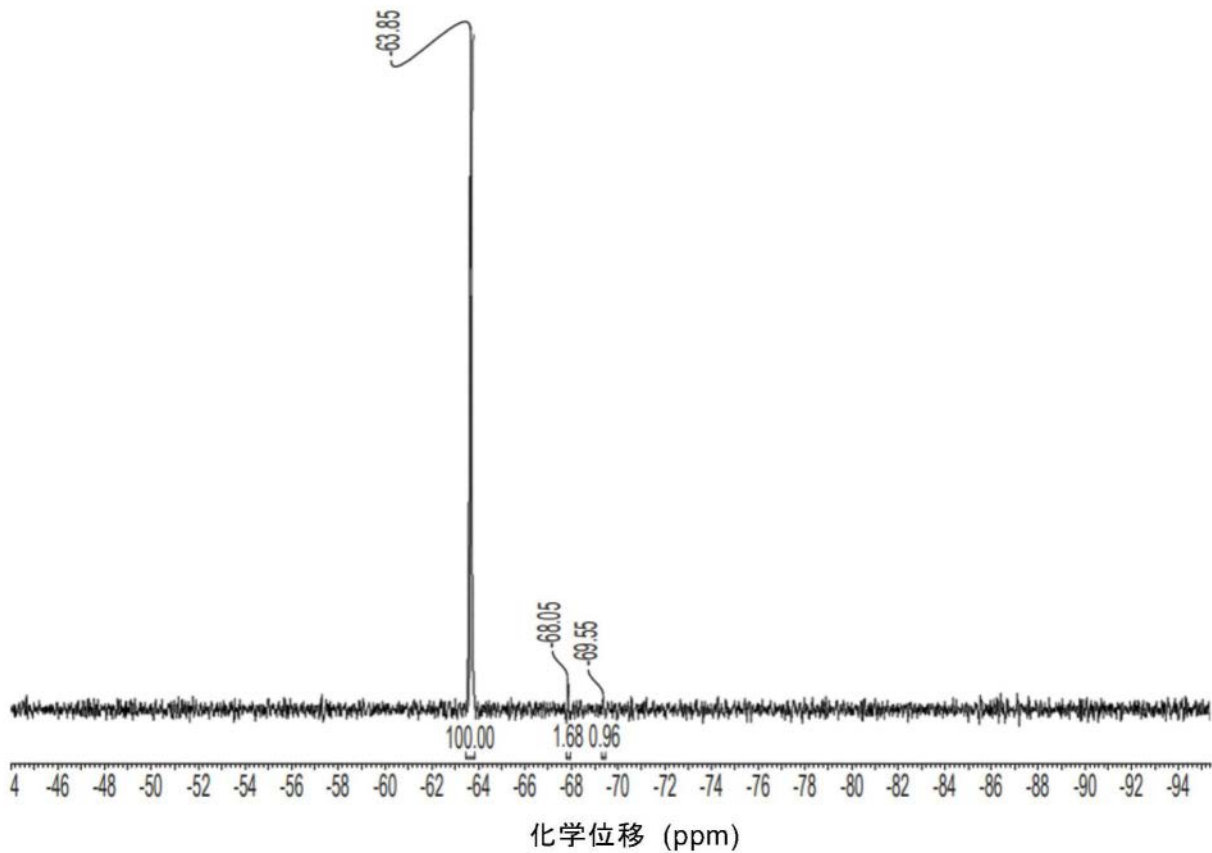


图10. Cp iprSn(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>的<sup>119</sup>Sn NMR光谱(186 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

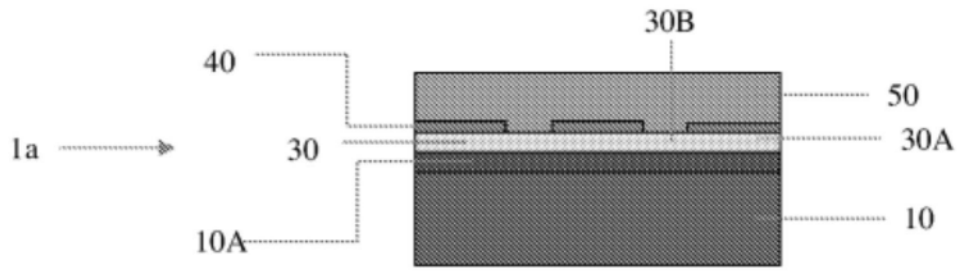


图11A

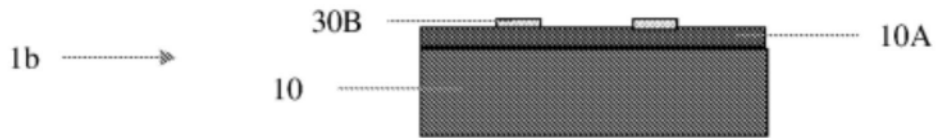


图11B

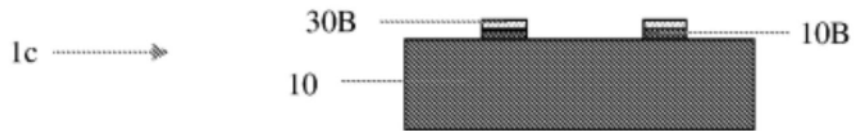


图11C



图11D

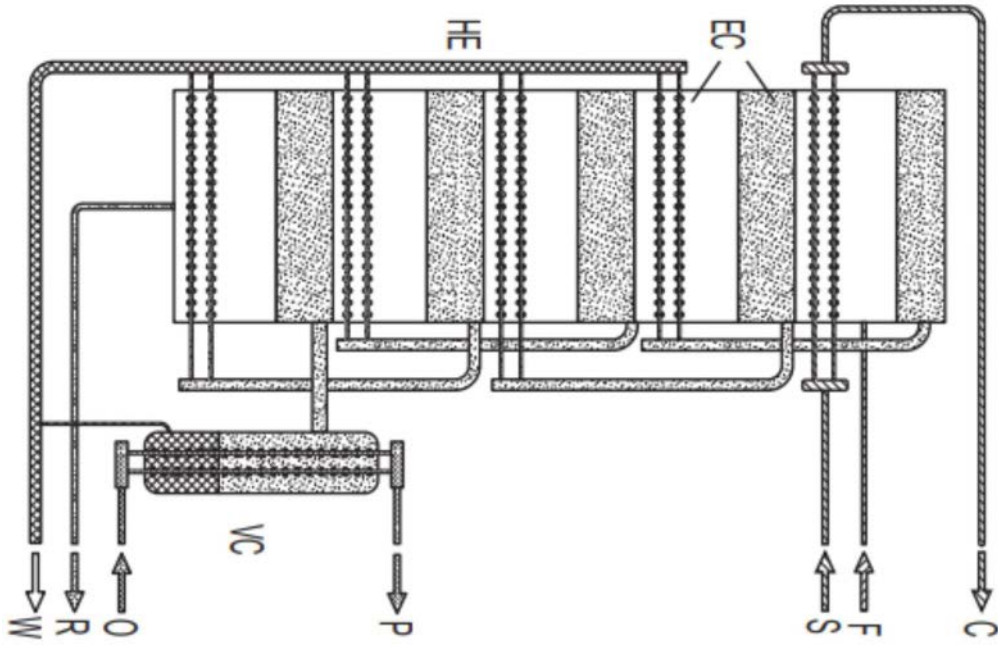


图12. 多级真空蒸馏装置的示意图