



(21)申請案號：109124622

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 21 日

(51)Int. Cl. : **C07F7/22 (2006.01)** **G03F7/004 (2006.01)**
 G03F7/20 (2006.01) **G03F7/26 (2006.01)**
 G03F7/32 (2006.01) **H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2019/07/22 美國 62/876,842

(71)申請人：美商英培雅股份有限公司(美國) INPRIA CORPORATION (US)
美國(72)發明人：卡丁紐 布萊恩 J CARDINEAU, BRIAN J. (US)；厄爾雷 威廉 EARLEY,
WILLIAM (US)；萬巴赫 杜魯門 WAMBACH, TRUMAN (US)

(74)代理人：陳翠華

(56)參考文獻：

TW	201922767A	US	4255320A
US	4737425A	US	2007/0238247A1
US	2017/0102612A1	US	2019/0099981A1
WO	2017/211669A1		

審查人員：曾俊豪

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：17 共 52 頁

(54)名稱

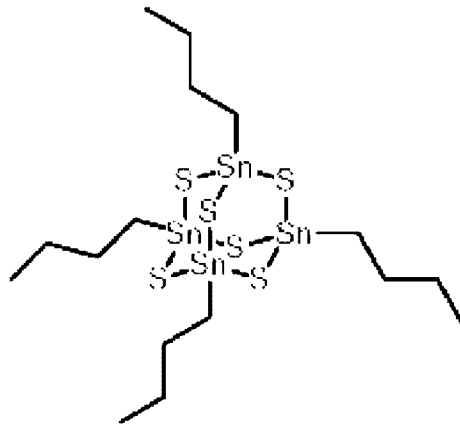
有機金屬型金屬硫族化物簇及微影之應用

(57)摘要

藉由有機硫化錫（及硒化錫）簇來闡述利用紫外光及極紫外光進行圖案化。該等簇於室溫下係固體，且可溶於極性不太強之有機溶劑中。輻照可使碳金屬鍵斷裂或者使不飽和有機部分交聯，以穩定被輻照材料。然後，被輻照材料係抵抗於有機溶劑中之溶解，使得未輻照材料可與一有機溶劑接觸，以對藉由輻射形成之潛像進行顯影。可輻射圖案化層可藉由塗覆一溶液或藉由氣相沈積而形成。闡述對應之前驅物溶液、結構及方法。

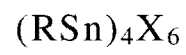
Patterning with UV and EUV light is described with organo tin sulfide (and selenide) clusters. The clusters are solids at room temperature and are soluble in organic solvents that are not too polar. Irradiation can either fragment a carbon metal bond or crosslink unsaturated organic moieties to stabilize the irradiated material. The irradiated material then resist dissolving in organic solvents so that the un-irradiated material can be contacted with an organic solvent to develop the latent image formed with the radiation. Radiation patternable layers can be formed through coating a solution or through vapor deposition. Corresponding precursor solutions, structures and methods are described.

指定代表圖：



第 1 圖

特徵化學式：





I856141

【發明摘要】

【中文發明名稱】有機金屬型金屬硫族化物簇及微影之應用

【英文發明名稱】ORGANOMETALLIC METAL CHALCOGENIDE
CLUSTERS AND APPLICATION TO LITHOGRAPHY

【中文】

藉由有機硫化錫(及硒化錫)簇來闡述利用紫外光及極紫外光進行圖案化。該等簇於室溫下係固體，且可溶於極性不太強之有機溶劑中。輻照可使碳金屬鍵斷裂或者使不飽和有機部分交聯，以穩定被輻照材料。然後，被輻照材料係抵抗於有機溶劑中之溶解，使得未輻照材料可與一有機溶劑接觸，以對藉由輻射形成之潛像進行顯影。可輻射圖案化層可藉由塗覆一溶液或藉由氣相沈積而形成。闡述對應之前驅物溶液、結構及方法。

【英文】

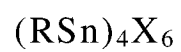
Patterning with UV and EUV light is described with organo tin sulfide (and selenide) clusters. The clusters are solids at room temperature and are soluble in organic solvents that are not too polar. Irradiation can either fragment a carbon metal bond or crosslink unsaturated organic moieties to stabilize the irradiated material. The irradiated material then resist dissolving in organic solvents so that the un-irradiated material can be contacted with an organic solvent to develop the latent image formed with the radiation. Radiation patternable layers can be formed through coating a solution or through vapor deposition. Corresponding precursor solutions, structures and methods are described.

第1頁，共2頁(發明摘要)

【指定代表圖】 第1圖

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】有機金屬型金屬硫族化物簇及微影之應用

【英文發明名稱】ORGANOMETALLIC METAL CHALCOGENIDE
CLUSTERS AND APPLICATION TO LITHOGRAPHY

【技術領域】

【0001】本發明係關於有機金屬型光阻組成物及使用該等組成物形成光阻塗層（photoresist coating）及圖案之方法。

【先前技術】

【0002】於半導體製造中，係對材料進行圖案化以製作裝置及電路。該等圖案化結構係一般藉由薄膜沈積、輻射曝光（radiation exposure）及蝕刻步驟（etch step）之迭代光微影製程（iterative photolithographic process）來形成，以利於小區域內產生大量裝置。此項技術之進步可涉及裝置密度之增加，此可期望來增強效能。

【0003】有機及有機金屬型組成物之薄膜塗層可用作輻射敏感光阻（radiation-sensitive photoresist）。輻射可改變光阻之化學結構及組成，且由此會影響其於一選定溶劑中之溶解速率。輻射圖案可被複製為光阻塗層中之潛像（latent image），然後藉由選擇性地溶解未曝光區及被曝光區而被複製為圖案化光阻結構。然後可藉由蝕刻製程將此種圖案化光阻結構轉移至基板，所述基板通常係主動或被動裝置層。

【0004】液體顯影劑對於光阻中之潛像之顯影而言可為特別有效的。透過光阻層中之所得視窗（resulting window）或間隙（gap）可選擇性地

蝕刻基板，或者可將期望之材料沈積至被暴露視窗或間隙中。可使用化學氣相沈積、物理氣相沈積、離子植入 (ion implantation) 及其他期望之方法來沈積或結合功能性材料 (functional material)，所述功能性材料例如導體及摻雜劑。最終，完全移除圖案化光阻。此製程被重複多次以產生額外之圖案化材料層。於半導體製造中，極紫外 (extreme ultraviolet, EUV) 微影已經被引入，以產生非常小之特徵及裝置尺寸以用於改善電路功能。此種類型之微影產生了對新光阻家族之需求，該等光阻家族會有效地吸收波長為 13.5 奈米之輻射。

【發明內容】

【0005】 於第一態樣中，本發明係關於 $(R\text{Sn})_4X_6$ (R 係一有機基或一烴基，且 X 係 S 或 Se) 於有機溶劑中之製劑，該等製劑能夠產生連續且光滑之光阻塗層。該製劑可為包含以下之圖案化前驅物溶液 (patterning precursor solution)：一有機溶劑；以及由式 $(R\text{Sn})_4X_6$ 表示之一有機錫簇 (organotin clusters) 組成物，其中 R 係藉由金屬-碳鍵與 Sn 結合之一有機基，且 X 係 S 或 Se，其中該前驅物溶液具有約 0.0005 M 至約 1 M 之基於錫的濃度 (concentration based on tin)。

【0006】 於第二態樣中，本發明係關於一種包含 $(R\text{Sn})_4X_6$ 之輻射敏感膜 (radiation sensitive film) 之一被塗覆基板 (coated substrate)，該輻射敏感膜具有不超過 1 微米之平均厚度以及於該膜上之任何點處相對於平均值不超過 25% 之厚度變化 (thickness variation)。該塗層包含具有金屬陽離子且具有帶有金屬-碳鍵之有機配位基 (organic ligand) 之金屬硫化物 (硒化物) 網狀物 (network)；或者具有經由金屬-碳鍵附接至有機配位基之金屬陽離子的金屬硫化物-氧化物-氫氧化物網狀物。於一些實施態樣中，

本態樣可被闡述為一種具有一輻射敏感圖案化層 (radiation sensitive patterning layer) 之結構，該結構包含一基板及一輻射敏感層，該輻射敏感層包含由式 $(R\text{Sn})_4X_6$ 表示之有機錫簇，其中 R 係具有 1 至 15 個碳原子並藉由金屬-碳鍵與 Sn 結合之有機配位基，且 X 係 S 或 Se，其中該輻射敏感層具有約 2 奈米至約 1 微米之平均厚度。

【0007】 於第三態樣中，本發明係關於一種用於對 $(R\text{Sn})_4X_6$ 之輻射敏感塗層進行圖案化之方法，該方法包含以下步驟：沿著一選定圖案(selected pattern) 輻照被塗覆基板，以形成具有被輻照塗層區(regions of irradiated coating) 及未輻照塗層區(regions of un-irradiated coating) 之被輻照結構，以及選擇性地對被輻照塗層進行顯影，以移除大部分的未輻照區。被塗覆基板一般包含一塗層，該塗層包含具有金屬陽離子且具有帶有金屬-碳鍵之有機配位基之金屬硫化物簇或金屬硫化物網狀物、或者具有經由金屬-碳鍵附接至有機配位基之金屬陽離子的金屬硫化物-氧化物-氫氧化物網狀物。更具體而言，本態樣可被闡述為一種對一塗層進行圖案化之方法，其中該方法包含：自一虛像對一圖案進行顯影，該虛像係藉由使輻射敏感層經受輻射圖案以形成被輻照層而形成。該圖案之顯影可包括使該被輻照層與一有機溶劑接觸以實質上移除該被輻照層之未輻照部分，其中該輻射敏感層係由有機錫簇形成，且其中該輻射敏感層之輻照係產生實質上不溶於有機溶劑中之材料。

【0008】 於進一步之態樣中，本發明係關於一種用於在一基板表面上形成適於圖案化之一輻射敏感層之方法，該方法包含：將 $(R\text{Sn})_4X_6$ 簇沈積至一基板上，其中 X 係 S 或 Se，且 R 係藉由金屬-碳鍵與 Sn 結合之烴基(或有機配位基)。沈積步驟可包含：

1) 使包含 $(R\text{Sn})_4S_6$ 簇及有機溶劑之溶液與該基板表面接觸，及

移除該溶劑以形成一輻射敏感塗層材料層；

2) 使 $(R\text{Sn})_4X_6$ 簇揮發，及

收集該基板表面上之揮發的簇；或者

3) 使用有機三鹵化錫之蒸氣 (vapor) 及氣態 H_2X 進行 $(R\text{Sn})_4X_6$ 之反應沈積 (reactive deposition)。

【圖式簡單說明】

【0009】

第 1 圖係 $(C_4H_9Sn)_4S_6$ 簇之示意性表示圖。

第 2 圖係在苯- d_6 中的 $(C_4H_9Sn)_4S_6$ 之 $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ 核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 光譜。

第 3 圖係在甲苯- d_8 中的 $(C_4H_9Sn)_4S_6$ 之 ^1H NMR 光譜。

第 4 圖係在苯- d_6 中的 $(C_4H_9Sn)_4S_6$ 之 ^{13}C NMR 光譜。

第 5 圖係在氯仿- d 中的 $(C_4H_7Sn)_4S_6$ 之 $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR 光譜。

第 6 圖係在氯仿- d 中的 $(C_4H_7Sn)_4S_6$ 之 ^1H NMR 光譜。

第 7 圖係在苯- d_6 中的 $(C_4H_7Sn)_4S_6$ 之 ^{13}C NMR 光譜。

第 8 圖係固態 R1 (衰減全反射-傅立葉變換紅外光譜法 (attenuated total reflection Fourier transform infrared spectrometry, ATR-FTIR)) (a) 及 Si 晶圓上之 R1 (映射器 (MAPPER)-FTIR) (b) 之堆疊 FTIR 光譜 (stacked FTIR spectra)。

第 9 圖係固態 R2 (ATR-FTIR) (a) 及 Si 晶圓上之 R2 (MAPPER-FTIR) (b) 之堆疊 FTIR 光譜。

第 10 圖係膜厚度對前驅物溶液中之 $(C_4H_9Sn)_4S_6$ 的濃度之圖表。溶劑係甲苯。

第 11 圖係膜厚度對 $(C_4H_7Sn)_4S_6$ 的濃度之圖表。溶劑係甲苯。

第 12 圖係對於在顯影劑組成物中浸泡 30 秒之 R1 之未曝光膜 (unexposed film)，作為顯影劑組成物之函數的標準化膜厚度 (normalized film thickness) 之圖表。

第 13 圖係對於在顯影劑組成物中浸泡 30 秒之 R1 之被紫外曝光膜 (UV exposed film)，作為顯影劑組成物之函數的標準化膜厚度之圖表。

第 14 圖係對於在顯影劑組成物中浸泡 30 秒之 R2 之未曝光膜，作為顯影劑組成物之函數的標準化膜厚度之圖表。

第 15 圖係為對於在顯影劑組成物中浸泡 30 秒之 R2 之被紫外曝光膜，作為顯影劑組成物之函數的標準化膜厚度之圖表。

第 16 圖係為使用 R1 之製劑及各種製程條件所產生之對比曲線圖表。

第 17 圖係為使用 R2 之製劑及各種製程條件所產生之一組對比曲線。

【實施方式】

【0010】有機錫簇係為基於高解析度輻射之圖案化 (high-resolution radiation-based patterning) 提供改善之特性，且本文闡述之錫之四聚體 (tetramer) 可進行適當處理以應用於 EUV 微影。簇係形成四聚物質，對硫代基團 (thio group) 及附加之烷基進行橋接 (bridging)，以賦予簇穩定性。於室溫下為非晶固體之錫四聚體可溶解於合適之有機液體中。基於錫四聚體溶解於有機溶劑中及於合適之基板上沈積均勻及功能性塗層 (uniform and functional coating) 來闡述圖案化製劑。證實具有期望性質之 EUV 圖案化。

【0011】半導體電路及裝置之製作於每一連續世代 (each successive generation) 中皆涉及臨界尺寸 (critical dimension) 之定期減小 (regular

reduction)。隨著該等尺寸之縮小，可要求新材料及方法來滿足對越來越小之特徵尺寸進行處理及圖案化之需求。圖案化一般涉及輻射敏感材料(光阻)的薄層之選擇性曝光，以形成圖案，然後將該圖案轉移至後續層及功能性材料。金屬系抗蝕劑(metal-based resist)係提供一類新材料，該類材料係特別適合用於提供對極紫外光及電子束輻射之良好吸收，同時提供非常高之蝕刻對比(etch contrast)。

【0012】形成氧代氫氧網狀物(oxo hydroxo network)之烷基取代之金屬配位及簇化合物(alkyl substituted metal coordination and cluster compound)已被證明係基於高效能輻射之圖案化(特別係極紫外圖案化)中非常有希望之圖案化材料。烷基金屬圖案化組成物係闡述於例如，授予邁耶斯(Meyers)等人且標題為「基於有機金屬型溶液之高解析度圖案化組成物(Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions)」之美國專利 9,310,684 中，該美國專利以引用方式併入本文中。用於圖案化之該等有機金屬型組成物之改進係闡述於授予邁耶斯等人且標題為「基於有機金屬型溶液之高解析度圖案化組成物及對應之方法(Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions and Corresponding Methods)」之美國專利 10,642,153 B1 及授予邁耶斯等人且標題為「有機錫氧化物氫氧化物圖案化組成物、前驅物及圖案化(Organotin Oxide Hydroxide Patterning Compositions, Precursors, and Patterning)」之美國專利 10,228,618 B1 中，該二個美國專利以引用方式併入本文中。本文所述之有機錫簇係涉及用硫化物配位基來置換氧代氫氧配位基(oxo hydroxo ligand)，且本文之結果係表明硫化物組成物可為 EUV 圖案化提供類似之期望圖案化結果。

【0013】用於高解析度 EUV 微影之期望的有機金屬型前驅物溶液係
第 6 頁，共 30 頁(發明說明書)

表現出支持商業分佈之保存期 (shelf life supporting commercial distribution)，黏附至較佳基板，產生均勻且光滑之薄膜塗層，且以高靈敏度對輻射曝光作出響應。該等溶液之期望組成物可包含溶解於有機溶劑中之 $(R\text{Sn})_4\text{S}_6$ 型有機金屬型金屬硫化物 (organometallic metal sulfide)，其中 R 係具有 1 至 15 個碳原子之烴基配位基，該烴基配位基經由 Sn-C 鍵與錫連接。於特別感興趣之實施態樣中，有機硫化錫可溶解於例如四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 或 THF 與茴香醚 (anisole) 之組合等極性溶劑中，其用作藉由旋塗及相關方法而均勻塗覆基板之載體 (vehicle)。於進一步之實施態樣中，該等塗層可用紫外光或 EUV 光之圖案來曝光，以引起化學變化，所述化學變化使得被曝光區較未曝光區更能抵抗於有機顯影劑中之溶解。其中顯影後被曝光光阻保留於基板上之此種行為係負性材料 (negative-tone material) 之特徵。

【0014】 先前已經合成了具有烷基及橋接二陰離子硫族化物 (dianionic chalcogenides) (S, Se) 之錫簇以形成金剛烷結構 (adamantane structure)。 $(R\text{Sn})_4\text{X}_6$ (X=S 或 Se) 之合成及表徵之實例係見於以下文章中 (所有該等文章以引用方式併入本文中)：

R = 甲基、正丁基、三級丁基、苯基。G. A. 科斯塔 (Costa)、M. C. 席爾瓦 (Silva)、G. M. 德利馬 (de Lima)、R. M. 洛戈 (Logo)、M. T. C. 桑西維羅 (Sansiviero)，含硫有機錫分子前驅物之熱分解以產生純相 SnS (Thermal decomposition of sulfur-containing organotin molecular precursors to produce pure-phase SnS)，物理化學化學物理 (Phys. Chem. Chem. Phys.) 2, 5708-5711 (2000)。

R = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ 。K. 溫瑞阿格 (Wraage)、T. 佩普 (Pape)、R. 赫布斯特-埃爾默 (Herbst-Irmer)、M. 諾特邁耶 (Noltemeyer)、H.-G. 施密特 (Schmidt)、

第 7 頁，共 30 頁(發明說明書)

H. W. 羅伊斯基 (Roesky)，在二相系統液態氨/THF 中的液態氨中之 $(\text{RSn})_4\text{X}_6$ 金剛烷 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) 之合成 (Synthesis of $(\text{RSn})_4\text{X}_6$ adamantanes ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) in liquid ammonia in the two-phase system liquid ammonia/THF)，歐洲無機化學雜誌 (European Journal of Inorganic Chemistry) 5, 869-872 (1999)。

$\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ 。H. 博威 (Berwe)、A. 哈斯 (Haas)，Thiastanna 環己烷 $(\text{R}_2\text{SnS})_3$ 及金剛烷 $(\text{RSn})_4\text{S}_6$ 合成、特質及結構 (Thiastannacyclohexane $(\text{R}_2\text{SnS})_3$ und adamantane $(\text{RSn})_4\text{S}_6$ synthesen, eigenschaften und strukturen)，歐洲無機化學雜誌 120, 1175-1182 (1987)。

$\text{R} = 4\text{-(CH}_2=\text{CH)-C}_6\text{H}_4$ 。N. 羅斯曼 (Rosemann)、J. P. 蓀芳 (Eußner)、A. 拜爾 (Beyer)、S. W. 科赫 (Koch)、K. 沃爾茲 (Volz)、S. 德赫內恩 (Dehnen)、S. 查特吉 (Chatterjee)，由連續波雷射二極體驅動之高效定向分子白光發射器 (A highly efficient directional molecular white-light emitter driven by a continuous-wave laser diode)，科學 (Science) 352, 1301-1304 (2016)。

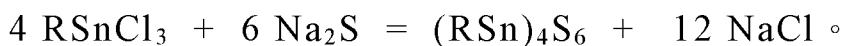
【0015】 $(\text{RSn})_4(\text{S},\text{Se})_6$ 簇具有四個金屬 (類金屬 (metalloid)) 原子及一個有機配位基，該有機配位基係經由金屬 (類金屬)-碳鍵而與金屬 (類金屬) 中心連接。第 1 圖示出有機硫化錫簇之一個實施態樣之結構。於一些實施態樣中，簇包含在二個 Sn 中心之間共用之二陰離子硫族元素 (dianionic chalcogen) (例如硫代) 配位基。錫-碳鍵係藉由輻射而對切斷 (scission) 很敏感，此可導致不同之溶解速率，並能達成期望之基於輻射之圖案化。作為另一選擇，R 基團可包含可經由輻射曝光來進行交聯之不飽和烯基部分 (unsaturated alkenyl moiety)。此二個過程 - 初始鍵切斷及交聯 (initial bond scission and crosslinking) - 皆被預期基於被輻照材

第 8 頁，共 30 頁(發明說明書)

料溶解度之變化來產生負性微影圖案。相對於其他基於輻射之有機金屬型圖案化材料，由簇形成之非水溶液係提供在改善前驅物溶解度、塗層品質及靈敏度方面有希望之塗層組成物。

簇之合成及塗層溶液之形成

【0016】可藉由單有機三氯化錫 (monoorgano tin trichloride) 與硫化鈉於 THF 中之直接反應來製成 $(\text{RSn})_4\text{S}_6$ 組成物。實施例係闡述 R = 丁基及丁烯基之衍生物的合成。根據以下反應，試劑係以 4:6 之化學計量比混合：



【0017】將 RSnCl_3 於 THF 中之溶液添加至 Na_2S 於 THF 中之冷卻溶液 (cooled solution) (-78°C) 中以影響反應。可使用硫化氫 (H_2S) 來代替硫化鈉。過濾移除沈澱之固體 NaCl 。可用 Na_2Se 進行類似之反應以形成硒化物簇化合物 $(\text{RSn})_4\text{Se}_6$ ，且類似於對硫化物之論述，以下論述可相應地應用於硒化物，並可被認為相應地被明確揭露。然後溶劑蒸發產生固體 $(\text{RSn})_4\text{S}_6$ ，然後將其溶解於 CH_2Cl_2 中並使其通過二氧化矽塞 (silica plug) 以移除雜質。隨後溶劑之蒸發係產生純化之產物，其可於戊烷下研磨並藉由過濾回收以形成自由流動之白色固體 (free flowing white solid)。以下實施例證實用 R = 正丁基 (C_4H_9) 或用 R = 正丁烯基 (C_4H_7) 之合成。一些單有機錫三氯前驅物化合物係可商購的，而其他化合物可使用可獲得之方案來合成，在實施例中論述一個實例。

【0018】R (有機) 基團可為一烴基，例如直鏈、支鏈 (即於金屬鍵
第 9 頁，共 30 頁(發明說明書))

結之碳原子處為二級或三級)或環狀烴基。每一 R 基團各自一般具有 1 至 31 個碳原子，其中 3 至 31 個碳原子為二級鍵結之碳原子，且 4 至 31 個碳原子為三級鍵結之碳原子，例如甲基、乙基、丙基、丁基及支鏈烷基。特別地，支鏈烷基配位基在化合物可於另一表示中由 $R^1R^2R^3CSnX_3$ 表示之情況下係期望的，其中 R^1 及 R^2 獨立地係具有 1 至 10 個碳原子之烷基，且 R^3 係氫或具有 1 至 10 個碳原子之烷基。於一些實施態樣中， R^1 及 R^2 可形成環狀烷基部分，且 R^3 亦可接合環狀部分中之其他基團。合適之支鏈烷基配位基可為例如異丙基 (R^1 及 R^2 係甲基，且 R^3 係氫)、三級丁基 (R^1 、 R^2 及 R^3 係甲基)、三級戊基 (R^1 及 R^2 係甲基，且 R^3 係-CHCH₃)、二級丁基 (R^1 係甲基， R^2 係-CHCH₃，且 R^3 係氫)、環己基、環戊基、環丁基及環丙基。合適之環狀基團之實例包括，例如 1- 金剛烷基 (-C(CH₂)₃(CH)₃(CH₂)₃ 或於三級碳處鍵結至金屬之三環(3.3.1.13,7)癸烷 (tricyclo(3.3.1.13,7) decane)) 及 2- 金剛烷基 (-CH(CH)₂(CH₂)₄(CH)₂(CH₂)或於二級碳處鍵結至金屬之三環(3.3.1.13,7)癸烷)。於其他實施態樣中，烴基可包括芳基或烯基，例如苄基、烯丙基或炔基。於其他實施態樣中，烴基配位基 R 可包括僅由 C 及 H 組成且包含 1 至 31 個碳原子之任何基團。例如：直鏈或支鏈烷基(¹Pr、¹Bu、Me、ⁿBu)、環烷基(環丙基、環丁基、環戊基)、烯族(olefinic)(烯基、芳基、烯丙位(allylic))、或炔基、或其組合。於進一步之實施態樣中，合適之 R-基團可包括經雜原子官能基取代之烴基，所述雜原子官能基包括氰基、硫代基、矽烷基、醚基、酮基、酯基、或鹵代基團或其組合。

【0019】 固體(RSn)₄S₆ 產物可於室溫下或藉由溫和加熱 (gentle heating) (35°C 至 65°C) 而溶解於合適之溶劑中，以產生塗層組成物。簇一般可溶於各種有機溶劑中。例如，其可溶解於有機溶劑中，有機溶劑

例如苯、甲苯、氯甲苯、1,1,2-三氯乙烷、四氫呋喃(THF)、茴香醚及 THF-茴香醚混合物、其混合物等。一般而言，有機溶劑之選擇可受溶解度參數、揮發性、易燃性(flammability)、毒性、黏度以及與基板之化學相互作用(chemical interaction)影響。THF 及 THF-茴香醚混合物尤其能夠沈積光滑且均勻之 $(R\text{Sn})_4\text{S}_6$ 塗層。作為用於基於輻射之圖案化的光阻，前驅物溶液一般可包含約 0.0005 M 至約 1.0 M 之錫原子，於進一步之實施態樣中包含約 0.0025 M 至約 0.6 M 之錫原子，且於額外之實施態樣中包含約 0.01 M 至約 0.40 M 之錫原子。溶液可藉由旋塗或其他合適之技術而施加至基板上。此項技術中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之額外的濃度範圍係可被設想到，且處於本揭露之範圍內。一般而言，對於所形成之材料體積，可使用適當的混合設備來很好地混合前驅物溶液。可使用合適之過濾來移除污染物、小顆粒及其他不能適當溶解之組分。

【0020】 可藉由將前驅物溶液沈積至一選定基板上並隨後處理來形成塗層材料。基板一般呈現可將塗層材料沉積至其上之表面，且基板可包含位於與最上層相關之表面中之複數個層。合適之基板表面可包含任何合理之材料。一些特別感興趣之基板包括例如位於基板之表面上及／或層中之矽晶圓、二氧化矽基板、其他無機材料(例如陶瓷)、有機聚合物、其複合物以及其組合。晶圓(例如相對薄之圓柱形結構)可為方便的，儘管可使用任何合理形狀之結構。基於微影效能或基板成本及可撓性(flexibility)，聚合物基板或者於非聚合物結構上具有聚合物層之基板係對於某些應用可為期望的，且可基於可用於處理本文所述可圖案化材料的相對低之處理溫度來選擇合適之聚合物。合適之聚合物可包括例如聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚酯、聚烯烴、其共聚物、或其混合物。一般而言，期望基板應具有平坦表面，特別對於高解析度應用而言。然而，於特定實施態樣

中，基板可具有豐富之形貌（substantial topography），其中抗蝕劑塗層旨在填充或平坦化用於特定圖案化應用之特徵。

塗層形成

【0021】一般而言，任何合適之溶液或氣相塗覆製程皆可用來將前驅物遞送（deliver）至基板。合適之塗覆方法包括例如旋塗、噴塗或氣溶膠塗覆（spray or aerosol coating）、浸塗（dip coating）、狹縫模具塗覆（slot-die coating）、刀口塗覆（knife-edge coating）、印刷方法（例如噴墨印刷及網版印刷）、以及氣相沈積（例如揮發化合物之沈積、化學氣相沈積（chemical vapor deposition, CVD）或原子層沈積（atomic layer deposition, ALD））。該等塗覆方法中之一些係於塗覆製程期間形成塗層材料之圖案，儘管目前自印刷等可獲得之解析度顯著低於自本文所述之基於輻射之圖案化可獲得之解析度。所得沈積層之厚度可使用塗層參數及調節溶液濃度來調節。乾塗層厚度係濕塗層厚度及濃度之函數。

【0022】若經由基於輻射之微影進行圖案化，則旋塗可為均勻覆蓋基板之期望方法，儘管此種均勻性可由於在基板邊緣附近形成珠粒（bead）而受損害。於一些實施態樣中，基板可以約 500 轉／分鐘（rpm）至約 10,000 轉／分鐘之速率旋轉、於進一步之實施態樣中以約 1000 轉／分鐘至約 7500 轉／分鐘之速率旋轉且於額外之實施態樣中以約 2000 轉／分鐘至約 6000 轉／分鐘之速率旋轉。可調節旋轉速度以獲得期望之塗層厚度。旋塗可進行約 5 秒至約 5 分鐘之時間且於進一步之實施態樣中進行約 15 秒至約 2 分鐘之時間。初始低速旋轉（initial low speed spin）（例如在 50 轉／分鐘至 250 轉／分鐘下）可用於在基板上進行組成物之初始整體鋪展（initial bulk spreading）。可用合適之有機溶劑來進行背面沖洗（back-side rinse）、

邊緣珠粒移除步驟 (edge bead removal step) 等，以移除任何邊緣珠粒。此項技術中具有通常知識者將會認識到，於明確範圍內之額外的旋塗參數範圍係可被設想到，且處於本揭露之範圍內。清除有機金屬型圖案化材料之珠粒邊緣係闡述於授予沃勒 (Waller) 等人且標題為「自含金屬之抗蝕劑中減少邊緣珠粒區中之金屬殘留物之方法 (Methods Of Reducing Metal Residue In Edge Bead Region From Metal-Containing Resists)」之美國專利 10,627,719 中，該美國專利以引用方式併入本文中。

【0023】關於基於氣相之沈積，一些化合物可於惰性氣氛中被加熱，以達成用於形成期望薄塗層之合適的蒸氣壓力。基板表面可被放置於合適之附近位置以接收化合物之蒸氣。形成揮發性化合物之加熱可高於 400°C，且於一些實施態樣中自 450°C 至 1000°C。此項技術中具有通常知識者將認識到，於上述明確範圍內之額外的溫度範圍係可被設想到，且處於本揭露之範圍內。作為另一選擇或另外，氣相沈積可使用化學氣相沈積或原子層沈積來進行。原子層沈積基本上係步進式 CVD 沈積 (step-wise CVD deposition)，其中有機三鹵化錫層係經沈積，然後與硫化氫 (或硒化氫) 氣體反應，然後重複該製程以獲得期望的塗層厚度。該等反應沈積方法可使用有機三鹵化錫之蒸氣及作為氣體之硫化氫 (或硒化氫) 來達成。沈積方法可於合適之 CVD 反應腔室等中進行。

【0024】塗覆製程本身可使一部分溶劑蒸發，此乃因許多塗覆製程係形成液滴 (droplet) 或具有較大表面積之其他形式的塗覆材料及／或促進蒸發之溶液運動 (movement of the solution)。隨著材料中物質濃度之增加，溶劑之損失會增加塗層材料之黏度。塗覆製程期間之一目的可為移除足夠之溶劑以穩定塗層材料，用於進一步處理。於塗覆或隨後之加熱期間，塗層物質可與空氣反應、水解或縮合，以形成化學改質之塗層材料

(chemically modified coating material)。

【0025】一般可對所得塗層材料性質進行經驗評價 (empirical evaluation)，以選擇對圖案化製程有效之處理條件。雖然對於成功應用該製程而言可能不需要加熱，但可能期望加熱被塗覆基板以加速處理及／或增加該製程之再現性 (reproducibility) 及／或促進揮發性副產物之蒸發。於其中在預曝光烘烤 (pre-exposure bake) 中施加熱量以移除溶劑之實施態樣中，塗層材料可被加熱至約 45°C 至約 250°C 之溫度且於進一步之實施態樣中被加熱至約 55°C 至約 225°C 之溫度。用於移除溶劑之加熱一般可進行至少約 0.1 分鐘，於進一步之實施態樣中進行約 0.5 分鐘至約 30 分鐘，且於額外之實施態樣中進行約 0.75 分鐘至約 10 分鐘。最終膜厚度係由烘烤溫度與時間以及前驅物之初始濃度所決定。實施例係證實膜厚度與前驅物濃度之間的線性關係。此項技術中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之額外的加熱溫度及時間範圍係可被設想到，且處於本揭露之範圍內。作為塗層材料之熱加工 (heat treatment)、潛在水解 (potential hydrolysis) 及緻密化 (densification) 之結果，塗層材料可表現出折射率及輻射吸收之增加，而沒有顯著的損失溶解速率對比 (loss of dissolution rate contrast)。

【0026】沈積製程係決定濕塗層厚度。為了進一步處理，一般移除溶劑，以於基板上留下固體層作為塗層。溶液濃度及製程條件會影響乾塗層厚度，可選擇乾塗層厚度來達成期望之圖案化性質。平均乾塗層厚度可為約 2 奈米至約 1000 奈米，於進一步之實施態樣中可為約 3 奈米至約 300 奈米，且於額外之實施態樣中可為約 3 奈米至約 80 奈米。對於下面所闡述之氣相沈積，塗層厚度可藉由製程條件而相應地調節，以達成用於塗層之期望的層厚度。此項技術中具有通常知識者將認識到，於上述明確範圍內之

額外的平均厚度範圍係可被設想到，且處於本揭露之範圍內。

圖案化

【0027】於乾燥及潛在水解之後，可使用輻射對塗層材料進行精密圖案化。如上所述，前驅物溶液與由此對應之塗層材料之組成物可被設計為用於期望輻射形式（特別感興趣的是 EUV 輻射）的充分吸收（sufficient absorption）。輻射之吸收會產生能量，該能量可破壞金屬與烷基配位基之間的鍵，使得烷基配位基中之至少一些可不再用於穩定材料，使得硫化錫／硒化錫形成。作為另一選擇，吸收高能輻射可引發與相鄰硫化錫／硒化錫簇結合之 R 配位基中之不飽和中心之間的偶合（聚合）反應。藉由硫化物簇之烷基錫配位基，輻射引起之改質可能不太清晰，但觀察到該等組成物提供良好之圖案化性質。依據製程變數及所述產物之特性（identity），包含烷基配位基或其他碎片之輻解產物（radiolysis product）可能會擴散至膜外，或者可能不會。藉由吸收足夠量之輻射，被曝光的塗層材料係縮合，即形成增強之交聯網狀物（enhanced cross-linked network），此可能涉及自周圍大氣中吸收之補給水（additional water）。輻射一般可根據一選定圖案來遞送。輻射圖案係被轉移至具有被輻照區域及未輻照區域之塗層材料中之一對應圖案或潛像。被輻照區域包含經化學改變之塗層材料，而未輻照區域一般包含初形成之塗層材料（as-formed coating material）。於移除未輻照塗層材料或者作為另一選擇而選擇性地移除被輻照塗層材料之情況下，於塗層材料顯影時可形成非常光滑之邊緣。

【0028】輻射一般可透過遮罩而被引導至被塗覆基板，或者輻射束可被可控地掃描（controllably scanned）越過基板。一般而言，輻射可包括電磁輻射、電子束（ β 輻射）或其他合適之輻射。一般而言，電磁輻射可具

有期望的波長或波長範圍，例如可見光、紫外線、極紫外線或 X 射線輻射。輻射圖案可達成之解析度係一般取決於輻射波長，且更高解析度圖案一般可用更短波長之輻射來達成。因此，可期望使用紫外線、極紫外線或 X 射線輻射或電子束輻照來獲得特別高解析度圖案。

【0029】 根據以引用方式併入本文中的國際標準 ISO 21348(2007)，紫外光係在長於或等於 100 奈米且短於 400 奈米之波長之間延伸。氟化氬雷射器 (krypton fluoride laser) 可用作 248 奈米紫外光之來源。根據所接受之標準，紫外範圍可以幾種方式細分，例如自長於或等於 10 奈米至短於 121 奈米之極紫外線 (EUV) 及自長於或等於 122 奈米至短於 200 奈米之遠紫外線 (far ultraviolet, FUV)。來自氟化氬雷射器之 193 奈米線可用作於 FUV 中的輻射源。在 13.5 奈米之 EUV 光已被用於微影，且此光係由使用高能雷射或放電脈衝激發之 Xe 或 Sn 電漿源所產生。軟 X 射線 (soft X-ray) 可被定義為自長於或等於 0.1 奈米至短於 10 奈米。

【0030】 電磁輻射量可用注量 (fluence) 或劑量 (dose) 來表徵，該注量或劑量係由曝光時間上之積分輻射通量 (integrated radiative flux) 來定義。一般而言，合適之 EUV 輻射注量可為約 1 毫焦耳/平方公分 (mJ/cm^2) 至約 175 毫焦耳/平方公分，於進一步之實施態樣中為約 2 毫焦耳/平方公分至約 150 毫焦耳/平方公分，且於進一步之實施態樣中為約 3 毫焦耳/平方公分至約 125 毫焦耳/平方公分。此項技術中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之額外的輻射注量範圍係可被設想到，且處於本揭露之範圍內。

【0031】 基於塗層材料之設計，可在塗層材料之被輻照區與未輻照區之間產生材料性質之大的對比。對於其中使用了後輻照熱加工 (post-irradiation heat treatment) 之實施態樣，後輻照熱加工可於約 45°C 至約

250°C 之溫度下進行、於額外之實施態樣中在約 50°C 至約 190°C 之溫度下進行且於進一步之實施態樣中在約 60°C 至約 175°C 之溫度下進行。後曝光加熱 (post exposure heating) 一般可進行至少約 0.1 分鐘，於進一步之實施態樣中進行約 0.5 分鐘至約 30 分鐘，且於額外之實施態樣中進行約 0.75 分鐘至約 10 分鐘。此項技術中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之額外的後輻照加熱溫度及時間範圍係可被設想到，且處於本揭露之範圍內。材料性質中之此種高的對比係進一步促進在顯影後在圖案中形成具有平滑邊緣之高解析度線，如在以下段落中所述。

【0032】 對於負性成像，顯影劑可為有機溶劑，例如用於形成前驅物溶液之溶劑。一般而言，顯影劑之選擇可受被輻照及未輻照二方面之塗層材料之溶解度參數以及顯影劑揮發性、易燃性、毒性、黏度及與其他製程材料之潛在化學相互作用所影響。特別地，合適之顯影劑包括例如乳酸乙酯、醚（例如四氫呋喃 (THF)、二噁烷、茴香醚）、酮（例如 2-戊酮、3-戊酮、己酮、2-庚酮、辛酮）等。實施例證實 THF 及 THF-茴香醚混合物係較佳顯影劑。顯影可進行約 5 秒至約 30 分鐘，於進一步之實施態樣中進行約 8 秒至約 15 分鐘，且於額外之實施態樣中進行約 10 秒至約 10 分鐘。此項技術中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之額外的範圍係可被設想到，且處於本揭露之範圍內。

【0033】 除了主要顯影劑組成物之外，顯影劑可包含添加劑以促進顯影製程。合適之添加劑可包括例如黏度調節劑、增溶助劑 (solubilization aid) 或其他處理助劑 (processing aide)。若存在有視需要之添加劑，則顯影劑可包含不超過約 20 重量%之添加劑，於進一步之實施態樣中包含不超過約 10 重量%之添加劑，且於進一步之實施態樣中包含不超過約 5 重量%之添加劑。此項技術中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內

之額外的添加劑濃度範圍係可被設想到，且處於本揭露之範圍內。

【0034】對於其中塗層具有較低顯影速率之較弱顯影劑，可使用較高溫度顯影製程來增加製程之速率。藉由更強顯影劑，顯影製程之溫度可更低，以降低速率及／或控制顯影之動力學。一般而言，顯影之溫度可在與溶劑揮發性一致之適當值之間調節。此外，於顯影期間，於顯影劑-塗層界面附近的具有溶解之塗層材料的顯影劑係可藉由超音波來分散。

【0035】可使用任何合理之方法將顯影劑施加至圖案化塗層材料。例如，顯影劑可被噴塗至圖案化塗層材料上。此外，可使用旋塗。對於自動化處理，可使用槳板方法 (puddle method)，其涉及以固定格式 (stationary format) 將顯影劑傾倒於塗層材料上。若期望，則可使用旋轉沖洗 (spin rinsing) 及／或乾燥來完成顯影製程。合適之沖洗溶液包括，例如，超純水 (ultrapure water)、水性四烷基氫氧化銨、甲醇、乙醇、丙醇及其組合。對圖像進行顯影後，塗層材料係作為圖案而設置於基板上。

【0036】顯影步驟完成後，可對塗層材料進行熱加工，以進一步使材料縮合，並進一步脫水、緻密化或自塗層中移除殘留顯影劑。此種熱加工對於其中有塗層材料被併入最終裝置中之實施態樣而言可為特別期望的，儘管對於其中塗層材料被用作抗蝕劑並最終被移除之一些實施例而言，若期望穩定塗層材料以有助於進一步圖案化，則可能期望進行熱加工。特別地，圖案化塗層材料之烘烤可於圖案化塗層材料表現出蝕刻選擇性之期望水準之條件下進行。於一些實施態樣中，圖案化塗層材料可被加熱至約 80°C 至約 600°C 之溫度，於進一步之實施態樣中可被加熱至約 175°C 至約 500°C 之溫度，且於額外之實施態樣中可被加熱至約 200°C 至約 400°C 之溫度。加熱可進行至少約 1 分鐘，於其他實施態樣中可進行約 2 分鐘至約 1 小時，於進一步之實施態樣中可進行約 2.5 分鐘至約 25 分鐘。加熱可

於空氣、真空或惰性氣體環境（例如 Ar 或 N₂）中進行。此項技術中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之用於熱加工之額外的溫度及時間範圍係被可設想到，且處於本揭露之範圍內。同樣地，包括毯式紫外曝光(blanket UV exposure)或曝光於例如 O₂ 等氧化電漿之非熱加工(non-thermal treatment) 亦可用於類似目的。

【0037】 晶圓產量 (wafer throughput) 係於大批量半導體製造 (high-volume semiconductor manufacturing) 中實施 EUV 微影之實質上限制因素，且其係與對一給定特徵進行圖案化所需之劑量直接相關。然而，儘管存在有減少成像劑量(imaging dose)之化學策略(chemical strategy)，但對於在特徵尺寸及間距 < 50 奈米處之 EUV 光阻，通常觀察到印刷目標特徵所需之成像劑量與特徵尺寸均勻性 (feature size uniformity) （例如線寬粗糙度 (line width roughness , LWR) ）之間的負相關，從而限制最終裝置可操作性及晶圓產率。圖案化能力可用成凝膠劑量值 (dose-to-gel value) 來表達。成像劑量要求係可藉由形成被曝光墊陣列(array of exposed pad) 來評價，其中曝光時間從墊到墊步進以改變曝光之劑量。然後，可對膜進行顯影，且可對所有墊評價剩餘抗蝕劑之厚度，例如，使用光譜橢偏法 (spectroscopic ellipsometry) 。所量測之厚度可被標準化為最大所量測之抗蝕劑厚度，並相對於曝光劑量之對數繪製圖表，以形成特徵曲線。標準化厚度對對數劑量曲線之最大斜率係被定義為光阻對比 (γ) ，且穿過此點繪製之切線等於 1 時之劑量值係被定義為光阻之成凝膠劑量 (dose-to-gel , D₀) 。對於負性抗蝕劑而言，D₀ 對應於用於膜厚度初始增加之起始劑量 (onset dose) 。以此種方式，用於光阻表徵之常用參數可大致遵循麥克 (Mack) C. (光學微影基本原理 (Fundamental Principles of Optical Lithography) ，英國契切斯特約翰 & 威利公司 (John Wiley & Sons, 第 19 頁，共 30 頁(發明說明書)

Chichester, U.K) ; pp 271-272, 2007, 以引用方式併入本文中)。

實施例

實施例 1. 製備前驅物(C₄H₉Sn)₄S₆

【0038】 此實施例係呈現正丁基硫化錫簇組成物之合成。

【0039】 將硫化鈉 (17.9 公克, 230 毫莫耳, 阿法埃莎公司 (Alfa Aesar), 95%) 添加至裝有磁力攪拌器 (magnetic stirrer) 之圓底燒瓶 (500 毫升) 中。然後將 THF (150 毫升, 奧德里奇公司 (Aldrich)) 添加至燒瓶中以溶解硫化鈉。將所得溶液冷卻至 -78°C; 然後向其滴加正丁基三氯化錫 (38.1 公克, 135.0 毫莫耳, 奧德里奇公司, 95%) 於 THF (60 毫升) 中之溶液。所混合的溶液係形成漿液, 將該漿液於室溫下攪拌 16 小時, 然後藉由矽藻土[®]短塞 (short plug of Celite[®]) 過濾。將所得濾液於真空下乾燥, 隨後溶於二氯甲烷中。藉由二氧化矽塞過濾溶液, 且用二氯甲烷進一步洗脫 (elute)。於真空下移除溶劑及其他揮發性組分以產生非晶固體, 用戊烷磨碎 (triturate) 該固體, 藉由過濾收集, 並於真空下乾燥, 以得到白色非晶固體(C₄H₉)₄Sn₄S₆ (21.02 公克, 69.5%)。

【0040】 第 2 圖示出在苯-d₆ 中的(C₄H₉Sn)₄S₆ 之 ¹¹⁹Sn{¹H} NMR 光譜。該光譜顯示出於 -144.3 ppm 處之單峰, 此乃因具有等效鍵結環境 (equivalent bonding environment) 之四個錫原子。苯-d₆ 溶劑於 -149 百萬赫 (MHz) 處具有共振。

【0041】 第 3 圖示出在甲苯-d₈ 中的(C₄H₉Sn)₄S₆ 之 ¹H NMR 光譜。該光譜顯示出於 -1.63 ppm 處之複數個共振 (J = 7.6 赫 (Hz)) 以及於 -1.29 ppm 處之七重態 (heptet) (J = 7.2 赫)。積分比率為 1:1, 每一共振模式對應於丁基配位基之八 (8) 個 -CH₂- 氫。該光譜顯示出於 -1.46 ppm 處之三

重態 (triplet) ($J = 7.8$ 赫) (與最接近錫原子之 $-\text{CH}_2-$ 質子一致) 以及於 -0.80 ppm 處之三重態 ($J = 7.3$ 赫) (與 $-\text{CH}_3$ 質子一致)。積分比率為 1:1.5, 對應於總計 8 個 α - CH_2- 質子及總計 12 個 $-\text{CH}_3$ 質子。甲苯- d_8 溶劑於 -500 百萬赫處具有共振。

【0042】 第 4 圖示出在苯- d_6 中的 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn})_4\text{S}_6$ 之 ^{13}C NMR 光譜。該光譜顯示出於 -29.80 ppm、 -27.43 ppm 及 -26.13 ppm 處之單重態 (singlet), 各自對應於丁基配位基中之 $-\text{CH}_2-$ 碳。光譜顯示出於 -13.64 ppm 處之單重態, 對應於 $-\text{CH}_3$ 碳。苯- d_6 溶劑於 -101 百萬赫處具有共振。

【0043】 表徵證實了純化之正丁基錫簇組成物產物 R1 之合成。

實施例 2：製備前驅物 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{Sn})_4\text{S}_6$

【0044】 此實施例係呈現正丁烯基錫簇組成物之合成。

【0045】 藉由一份 $(\text{C}_4\text{H}_7)_4\text{Sn}$ 與三份 SnCl_4 反應而製備正丁烯基三氯化錫。此程序係為來自美國專利#2,873,288 以及舒曼赫伯特 (Schumann, Herbert); 阿克蘇伊爾馬斯 (Aksu, Yilmaz); 瓦色爾曼吉特 C. (Wassermann, Birgit C.) 有機金屬化學雜誌 (*Journal of Organometallic Chemistry*) 691(8), 1703-1712 (2006) 之經改編之方法。

【0046】 合成 $(\text{C}_4\text{H}_7)_4\text{Sn}$ 。將 THF (500 毫升) 添加至裝有回流冷凝器及氮氣入口之三頸燒瓶中, 該燒瓶包含大磁力攪拌棒及新鮮切割之鎂屑 (freshly cut magnesium turnings) (42.8 公克, 1.7 莫耳)。將溶液加熱以回流, 並攪拌 15 分鐘。移除熱源, 且添加一小部分的 3-丁烯基溴化物 (約 5 毫升), 使此混合物回流。滴加另外之 3-丁烯基溴化物 (125 公克, 0.93 莫耳), 以保持溫和回流 (gentle reflux)。當添加完成時, 將 3-丁烯基格氏溶液 (3-butenyl Grignard solution) 在回流下加熱 1 小時。將溶液

冷卻，且然後於室溫下攪拌 12 小時。獨立地，藉由向 THF 之冷卻 (-78°C) 溶液中滴加 SnCl_4 而小心地製備 SnCl_4 (5.4 公克, 0.22 莫耳) 於 THF (400 毫升) 中之溶液。(注意：在向 THF 中添加 SnCl_4 時可能會產生大量氣體，此可能係由於 SnCl_4 之水解會形成 HCl (公克)。) 將先前製備之 3-丁烯基格氏溶液滴加至 SnCl_4 之冷卻溶液中。完全添加後，將溶液溫熱至室溫並攪拌 12 小時。然後將溶液濃縮至其體積之一半，並添加戊烷(200 毫升)。藉由矽藻土[®]過濾所得漿液並於真空下濃縮。將殘留物置於矽膠(200 公克)短塞上，且用戊烷洗脫。於真空下移除揮發物會得到無色液體形式之期望產物 $(\text{C}_4\text{H}_7)_4\text{Sn}$ (49 公克, 51%)，藉由 NMR 確認如下。 ^{119}Sn NMR (186 百萬赫, 氯仿-*d*) δ -5.64 (s, 1Sn)。 ^1H NMR (500 百萬赫, 氯仿-*d*) δ 5.87 (ddt, $J = 16.6, 10.1, 6.3$ 赫, 4H, *Sn*-丁烯基 =CH), 5.01 (dq, $J = 17.1, 1.8$ 赫, 4H, *Sn*-丁烯基 =CH), 4.93 (dq, $J = 10.1, 1.5$ 赫, 4H, *Sn*-丁烯基 =CH), 2.37 - 2.18 (m, 8H, *Sn*-丁烯基- CH_2), 1.04 - 0.87 (m, 8H, *Sn*-丁烯基- CH_2)。

【0047】 藉由 $(\text{C}_4\text{H}_7)_4\text{Sn}$ 與 SnCl_4 反應合成正丁烯基三氯化錫。對舒倫克燒瓶 (Schlenk flask) 充填 $(\text{C}_4\text{H}_7)_4\text{Sn}$ (10 公克, 29.5 毫莫耳)，並藉由滴加甲苯 (25 毫升) 進行溶解。滴加 SnCl_4 (25.13 公克, 96.5 毫莫耳)。將所得混合物於室溫下攪拌 2 小時，且然後添加 $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (0.01 公克, 0.013 毫莫耳)。然後將混合物於 110°C 下加熱約 12 小時，直至 ^{119}Sn NMR 光譜指示完全轉化為期望產物。將混合物冷卻至室溫，且藉由二氧化矽短塞過濾混合物，用 20 毫升部分之甲苯將其沖洗三次。收集濾液，且在真空下移除揮發物。對產物進行蒸餾以得到沸點為 40°C 至 75°C 且蒸氣壓力為 1 托 (torr) 至 0.3 托之無色油狀物 (colorless oil)，對應於期望產物 $(\text{C}_4\text{H}_7)\text{SnCl}_3$ (24.71 公克, 88.2 毫莫耳, 68.5% 的產率)，藉由 NMR 確認

如下。 ^{119}Sn NMR (149 百萬赫, 氯仿- d δ 2.71 (s, 1Sn)。 ^1H NMR (400 百萬赫, 氯仿- d) δ 5.92 (ddt, $J = 16.7, 10.1, 6.4$ 赫, 1H, *Sn*-丁烯基= CH_2), 5.27 (q, $J = 1.4$ 赫, 1H, *Sn*-丁烯基= CH), 5.25 - 5.20 (m, 1H, *Sn*-丁烯基- CH), 2.67 (qt, $J = 6.8, 1.4$ 赫, 2H, *Sn*-丁烯基- CH_2), 2.45 (t, $J = 7.2$ 赫, 2H, *Sn*-丁烯基- CH_2)。

【0048】合成 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{Sn})_4\text{S}_6$ 。將硫化鈉 (17.9 公克, 230 毫莫耳, 阿法埃莎公司, 95%) 添加至裝有磁力攪拌器之圓底燒瓶 (500 毫升) 中。然後向燒瓶中添加 THF (150 毫升), 且將所得溶液冷卻至 -78°C 。向冷卻之硫化鈉溶液中滴加 $(\text{C}_4\text{H}_7)\text{SnCl}_3$ (37.8 公克, 135.0 毫莫耳) 於 THF (60 毫升) 中之溶液。將所得漿料於室溫下攪拌 16 小時, 並藉由矽藻土[®]短塞過濾。將濾液於真空下乾燥, 並溶於二氯甲烷中。藉由二氧化矽塞過濾所得溶液。用額外之二氯甲烷沖洗二氧化矽塞, 且將所得二氯甲烷溶液與初始濾液組合。於真空下移除溶劑及揮發性組分以得到非晶固體, 用戊烷磨碎該固體, 藉由過濾收集, 並於真空下乾燥, 以得到白色固體 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{Sn})_4\text{S}_6$ (18.0 公克, 60.1%)。

【0049】第 5 圖示出在氯仿- d 中的 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{Sn})_4\text{S}_6$ 之 ^{119}Sn NMR 光譜。該光譜顯示出於 -141.64 ppm 處之單峰, 對應於等效鍵結環境中之四 (4) 個錫原子。氯仿- d 溶劑於 -149 百萬赫處具有共振。

【0050】第 6 圖示出在氯仿- d 中的 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{Sn})_4\text{S}_6$ 之 ^1H NMR 光譜。該光譜顯示出於 -5.89 ppm 處之 ddt 模式 (ddt pattern) ($J = 16.6, 10.1, 6.3$ 赫), 對應於四 (4) 個丁烯基配位基中之每一者的= CH_2 氫之一者。光譜亦顯示出於 -5.12 至 -5.04 ppm 處之多重態, 對應於四 (4) 個丁烯基配位基中之每一者的另一= CH_2 氫。光譜顯示出於 -5.15 ppm 處之四重態 ($J = 1.6$ 赫), 對應於四個= CH 氫。光譜顯示出於 -2.79 與 -2.32 ppm 之間的多

重態及三重態 ($J = 7.8$ 赫)，每一模式對應於八 (8) 個-CH₂-氫，並顯示出 1:1 之積分。氯仿-d 溶劑於-400 百萬赫處具有共振。

【0051】 第 7 圖示出在苯-d₆ 中的(C₄H₇Sn)₄S₆ 之 ¹³C NMR 光譜。該光譜顯示出於-138.40 ppm 處之單重態，對應於丁烯基配位基之=CH 碳。於-116.05 ppm 處之單重態對應於=CH₂ 碳。於-29.02 ppm 及-28.70 ppm 處之單重態對應於二個-CH₂-碳之鍵結環境。苯-d₆ 溶劑於-101 百萬赫處具有共振。

【0052】 表徵證實了純化之正丁烯基錫簇組成物產物 R2 之合成。

實施例 3. 製備(C₄H₉Sn)₄S₆ 及(C₄H₇Sn)₄S₆ 之前驅物溶液

【0053】 此實施例呈現用正丁基錫簇組成物或正丁烯基錫簇組成物來製備前驅物溶液。溶液係用六種溶劑中之一種及一定範圍之錫濃度所製備。

【0054】 藉由向 20 毫升甲苯中添加 0.17 公克的實施例 1 之 (C₄H₉Sn)₄S₆ 而製備光阻前驅物溶液。將混合物溫和地加熱，以形成明顯澄清透明之穩定、均勻之溶液。偵錯式 ¹H 及 ¹¹⁹Sn NMR 共振 (diagnostic ¹H and ¹¹⁹Sn NMR resonances) 係顯示出溶液含有四聚體(正丁基 Sn)₄S₆。藉由此種方法輕易地製備錫濃度介於 64 與 288 mM 之間的額外甲苯溶液。亦以類似方式用溶劑 THF、氯苯、1,1,2-三氯乙烷、全氟苯及五氟苯製備溶液。該等溶液中之錫濃度係介於 1 至 150 mM 範圍內。

【0055】 藉由向 20 毫升甲苯中添加 0.17 公克的實施例 2 之 (C₄H₇Sn)₄S₆ 而製備光阻前驅物溶液。將混合物溫和地加熱，以形成澄清溶液 (clear solution)。在膜沈積前之所有階段中，溶液皆保持澄清。偵錯式 ¹H 及 ¹¹⁹Sn NMR 共振係顯示出溶液含有四聚體(正丁錫基 Sn)₄S₆。藉由

第 24 頁，共 30 頁(發明說明書)

此種方法輕易地製備錫濃度介於 64 與 288 mM 之間的額外甲苯溶液。亦以類似方式用溶劑 THF、氯苯、1,1,2-三氯乙烷、全氟苯及五氟苯製備溶液。該等溶液中之錫濃度係介於 1 至 150 mM 範圍內。

實施例 4. 塗膜晶圓

【0056】 此實施例闡述塗膜晶圓之製備，並證實了對於正丁基錫及正丁烯基錫簇組成物皆可沈積薄且光滑之膜。

【0057】 具有天然氧化物 (native-oxide) 表面之矽晶圓 (直徑為 10.2 公分) 係用作用於薄膜沈積之基板。除非另有說明，否則係藉由將如實施例 3 所述製備之甲苯系前驅物溶液以 1500 轉/分鐘之速度於未加工晶圓上旋塗 30 秒，而將膜沈積於未加工晶圓上。於一些情況下，若可用於獲得良好塗層，則藉由用澆鑄溶劑來潤濕而對晶圓進行了預加工 (pre-treated)。具體而言，將錫濃度為 75 mM 之 $(C_4H_9Sn)_4S_6$ (R1) 於甲苯中之前驅物溶液以 1500 轉/分鐘於晶圓上旋塗 30 秒，以產生具有厚度為 176 奈米之膜之膜樣品 (F1)。將錫濃度為 75 mM 之 $(C_4H_7Sn)_4S_6$ (R2) 於甲苯中之第二前驅物溶液以 1500 轉/分鐘於晶圓上旋塗 30 秒，以產生具有厚度為 188 奈米之膜之膜樣品 (F2)。第 8 圖示出 R1 粉末之 FTIR 光譜 (曲線 a) 及膜樣品 F1 之 FTIR 光譜 (曲線 b)。結果顯示出保留在 3000 至 2850 cm^{-1} 處之特徵烷烴 C-H 拉伸吸收 (stretching absorption) 及在 1470 至 1450 cm^{-1} 處之彎曲吸收 (bending absorption)。然而，該膜顯示出於 1600 至 500 cm^{-1} 範圍內之不同吸收，表明對 Sn-S 籠 (Sn-S cage) 的結構之空間修改 (spatial modification)。第 9 圖示出 R2 粉末之 FTIR 光譜 (曲線 a) 及膜樣品 F2 之 FTIR 光譜 (曲線 b)。結果顯示出保留在 3100 至 2850 cm^{-1} 之間的特徵烷烴及烯烴 C-H 拉伸吸收。

【0058】於藉由原子力顯微鏡確定時，塗有 23.68 奈米厚之 $(C_4H_9Sn)_4S_6$ 膜之晶圓係顯示出 0.7 奈米之均方根表面粗糙度。類似地，塗有 21.1 奈米厚之 $(C_4H_7Sn)_4S_6$ 膜之晶圓係顯示出 0.4 奈米之表面粗糙度。該等結果表明錫簇組成物可被沈積為相對光滑之膜。

【0059】由具有各種濃度之 $(C_4H_9Sn)_4S_6$ 簇組成物之甲苯前驅物溶液製備一組膜樣品。第 10 圖示出膜厚度對 R1 濃度之線性相依性。由具有各種濃度之 $(C_4H_7Sn)_4S_6$ 簇組成物之甲苯前驅物溶液製備第二組膜樣品。第 11 圖示出膜厚度對 R2 濃度之線性相依性。該等結果表明錫簇組成物可在奈米尺度下被沈積為控制良好之厚度。

實施例 5. 藉由紫外曝光之負性成像

【0060】此實施例證實，於由正丁基錫錫簇組成物及正丁烯基錫簇組成物製備之膜中，紫外輻射均可產生負性溶解對比。

【0061】將如實施例 4 中所述製備之膜樣品 F1 及 F2 置於經氫填充之手套箱內襯有鋁箔之盒子中。將膜樣品 F1 及 F2 之節段 (section) 曝光於實驗室紫外光下，以對所有樣品皆均勻地提供波長為約 354 奈米之輻射達幾分鐘以提供適當劑量，使得膜樣品 F1 及 F2 各自具有被曝光膜區及未曝光膜區。然後藉由將膜樣品於茴香醚與 THF 之混合物中浸沒 30 秒而進行顯影。對於每一茴香醚:THF 混合物，使用 J. A. 伍拉姆 (Woollam) M-2000 光學橢偏儀量測每一膜樣品之被曝光節段及未曝光節段之膜厚度。標準化膜厚度係被計算為被顯影節段之厚度除以顯影步驟之前的膜之平均厚度。

【0062】第 12 圖示出膜 F1 的未曝光節段之標準化膜厚度，其作為茴香醚於 THF 中的體積分數 (volumetric fraction) 之函數。圖表顯示

第 26 頁，共 30 頁(發明說明書)

(C₄H₉Sn)₄S₆ 之未曝光膜於 30 秒後完全溶解於每種顯影劑組成物中。第 13 圖示出膜 F1 的被紫外曝光節段之標準化膜厚度，其作為茴香醚於 THF 中的體積分數之函數。圖表顯示出於 30 秒顯影之後，超過 70% 之膜厚度保留下來。資料表明，於紫外曝光後，溶解速率係發生變化，亦即，紫外曝光係引起化學變化並產生潛像。

【0063】 第 14 圖示出膜 F2 的未曝光節段之標準化膜厚度，其作為茴香醚於 THF 中的體積分數之函數。圖表顯示(C₄H₇Sn)₄S₆ 之未曝光膜溶解於 THF 中之 0% 至 40% 茴香醚中。於 60 體積% 與 100 體積% 之茴香醚之間，未曝光 R2 組成物之溶解係隨著茴香醚的體積百分比增加而降低。第 15 圖示出膜 F2 的被紫外曝光節段之標準化膜厚度，其作為茴香醚於 THF 中的體積分數之函數。圖表顯示出於所有測試之顯影劑組成物中，(C₄H₇Sn)₄S₆ 之被曝光膜係保留原始厚度之 97% 至 99%。

【0064】 所有該等資料證實(C₄H₉Sn)₄S₆ 及(C₄H₇Sn)₄S₆ 膜之紫外曝光係產生改變溶解速率之化學變化。於茴香醚與 THF 混合溶液中之曝光及隨後之溶解係揭示該等膜係負性光阻。

實施例 6. 經由 EUV 曝光之溶解度對比

【0065】 此實施例證實在曝光於 EUV 輻射後，實施例 3 之膜中之溶解度對比。

【0066】 如實施例 4 所述，將膜沈積於具有天然氧化物表面之 10.2 公分直徑之矽晶圓上。製備 (C₄H₉Sn)₄S₆ 及(C₄H₇Sn)₄S₆ 之前驅物溶液，其濃度分別適合於沈積 R1 及 R2 之膜，每一膜之厚度為約 20 奈米。對於第 16 圖及第 17 圖所示之對比曲線，膜厚介於 20.6 奈米與 22.9 奈米之間。

【0067】 膜係於勞倫斯柏克萊國家實驗室 (Lawrence Berkeley
第 27 頁，共 30 頁(發明說明書))

National Laboratory) 之 EUV 直接對比工具 (EUV Direct Contrast Tool) 上曝光。在曝光前，將膜於 100°C 下烘烤 2 分鐘。隨著 EUV 曝光劑量之增加，直徑為約 500 微米之 50 個圓形曝光區之線性陣列 (linear array) 係被投射至晶圓上。在曝光後，用 2-庚酮、THF、茴香醚於 THF 中之 20% (v/v) 混合物或茴香醚於 THF 中之 40% (v/v) 混合物對膜進行顯影。於 100°C 下在利用曝光後烘烤 (post-exposure bake) 或不利用曝光後烘烤之條件下將膜顯影 2 分鐘。用 J. A. 伍拉姆 M-2000 光學橢偏儀評估每一被曝光墊之厚度。於第 16 圖及第 17 圖中，對於各種製程條件 (曲線 a-k)，將每一墊之標準化厚度繪製為 EUV 劑量之函數。於未曝光區及低劑量區中，標準化膜厚度係接近 0。每一膜之曲線上升至最大值 (成凝膠劑量, D_g) 超過 7 mJ cm^{-2} (每平方公分毫焦耳)，表明曝光劑量及顯影劑組成物對溶解度對比之組合效果。

【0068】表 1 概述製程條件、顯影劑組成物以及每種組成物 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn})_4\text{S}_6$ (R1) 及 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{Sn})_4\text{S}_6$ (R2) 之導出結果 (D_o 、 D_g 及對比)。曲線 a-k 示於第 16 圖及第 17 圖中。

【0069】表 1

前驅物／曲線	烘烤 (°C /min)	顯影劑	D_g	D_o	對比值
R1/c	100 / 2	於THF中之20%茴香醚	16.8	5.1	1.9
R1/b	100 / 2	於THF中之40%茴香醚	7.6	0.8	1
R1/a	100 / 2	2-庚酮	45.1	0	0.1
R1/d	100 / 2	THF	40.6	17.6	2.8
R1/e	不烘烤	於THF中之20%茴香醚	80.1	20.6	1.7
R1/f	不烘烤	THF	124.6	26.7	1.5
R2/h	100 / 2	於THF中之20%茴香醚	17.9	7.9	2.8
R2/g	100 / 2	於THF中之40%茴香醚	7.8	1.8	1.6
R2/NA	100 / 2	2-庚酮	-	-	-
R2/i	100 / 2	THF	25.8	12.3	3.1
R2/j	不烘烤	於THF中之20%茴香醚	98.2	18.6	1.4
R2/k	不烘烤	THF	99.0	22.3	1.5

【0070】結果顯示出(C₄H₉Sn)₄S₆及(C₄H₇Sn)₄S₆膜之 EUV 曝光係產生改變溶解速率之化學變化。曝光及後續處理係顯示出對於組成物 R1 及 R2 而言可達成良好之溶解度對比。對於所測試之製程條件，在烘烤步驟後，於 THF 中顯影之條件下係達成最高對比。於不存在烘烤步驟之情況下，於 THF 中之 20% (v/v) 茴香醚為 R1 組成物提供了較 THF 更佳之對比。於不利用烘烤步驟之 R2 組成物之情況下，THF 顯影劑提供了更佳之對比。

【0071】上述實施態樣旨在為說明性而不進行限制。額外之實施態樣

係均處於申請專利範圍內。此外，儘管已經參考特定實施態樣闡述了本發明，但熟習此項技術者將認識到，於不背離本發明之精神及範疇的情況下，可作出形式及細節上的改變。上述文獻以引用方式之任何併入皆受限制，使得不會併入與本文之明確揭露內容相反之任何標的。就特定結構、組成及／或製程於本文中闡述為具有組件、元件、成分或其他分區而言，應理解，除非另外特別指出，否則本文之揭露內容涵蓋特定實施態樣，包括特定組件、元件、成分、其他分區、或其組合之實施態樣以及基本上由此等特定組件、成分或其他分區、或其組合組成之實施態樣，該等實施態樣可包含不改變標的之基本性質的額外特徵，如於論述中所建議的。

【0072】本申請案主張於 2019 年 7 月 22 日提出申請、授予卡迪諾等人 (Cardineau et al.) 且標題為「有機金屬型金屬硫族化物簇及微影之應用 (Organometallic Metal Chalcogenide Clusters and Application to Lithography)」的共同未決之美國臨時專利申請案 62/876,842 之優先權，該美國臨時專利申請案以引用方式併入本文中。

【符號說明】無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種包含一基板及一輻射敏感層之結構，其中該輻射敏感層包含由式 $(R\text{Sn})_4X_6$ 表示之有機錫簇（organotin clusters），其中R係具有1至15個碳原子並藉由一金屬-碳鍵與Sn結合之有機配位基（organic ligand），且X係S或Se，其中該輻射敏感層具有約2奈米至約1微米之平均厚度。

【請求項2】 如請求項1所述之結構，其中R係烷基、烯基、芳基或其組合。

【請求項3】 如請求項1所述之結構，其中該等有機錫簇包括正丁基硫化錫（n-butyl tin sulfide）、正丁烯基硫化錫或其組合。

【請求項4】 如請求項1所述之結構，其中該輻射敏感層具有2奈米至200奈米之平均厚度。

【請求項5】 如請求項1所述之結構，其中該層在該結構上之任意點處之厚度相對於該層之平均厚度係變化不超過25%。

【請求項6】 如請求項1所述之結構，其中該輻射敏感圖案化層包含具有與一選定輻射圖案（selected pattern of radiation）對應之虛像（virtual image）之材料，其中該虛像具有對有機溶劑有不同溶解度之區。

【請求項7】 如請求項1所述之結構，其中該輻射敏感層包含一圖案化層，該圖案化層包含在有機溶劑中具有低溶解度之被輻照材料（irradiated material）。

【請求項8】 如請求項7所述之結構，其中該被輻照材料包含交聯之有機錫簇（crosslinked organotin clusters）。

【請求項9】如請求項1所述之結構，其中該基板包括一矽晶圓。

【請求項10】一種圖案化前驅物溶液 (patterning precursor solution)，包含：

一有機溶劑；及

由式 $(R\text{Sn})_4X_6$ 表示之一有機錫簇組成物，其中 R 係藉由一金屬-碳鍵與 Sn 結合之有機配位基，且 X 係 S 或 Se，其中該前驅物溶液具有約 0.0005 M 至約 1 M 之基於錫的濃度 (concentration based on tin)。

【請求項11】如請求項10所述之圖案化前驅物溶液，其中該前驅物溶液具有約0.0025 M至約0.4 M之基於錫的濃度。

【請求項12】如請求項10所述之圖案化前驅物溶液，其中該有機錫簇組成物包含正丁基硫化錫、正丁烯基硫化錫或其組合。

【請求項13】如請求項10所述之圖案化前驅物溶液，其中該有機溶劑包括苯；甲苯；1,1,2-三氯乙烷；氯仿；四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF)；茴香醚 (anisole)；其衍生物；或者其組合。

【請求項14】一種用於在一基板表面上形成適於圖案化之一輻射敏感層之方法，該方法包含：

將 $(R\text{Sn})_4X_6$ 簇沈積至一基板上，其中 X 係 S 或 Se，且 R 係藉由一金屬-碳鍵與 Sn 結合之有機配位基，其中該沈積包含：

1) 使包含 $(R\text{Sn})_4S_6$ 簇及有機溶劑之溶液與該基板表面接觸，及

移除該溶劑以形成一輻射敏感塗層材料層；

2) 使 $(R\text{Sn})_4X_6$ 簇揮發，及

收集該基板表面上之揮發的簇；或者

3) 使用有機三鹵化錫之蒸氣 (vapor) 及氣態 H_2X 進行 $(RSn)_4X_6$ 之反應沈積 (reactive deposition)。

【請求項15】如請求項14所述之方法，其中該有機溶劑包括苯；甲苯；1,1,2-三氯乙烷；氯仿；四氫呋喃 (THF)；茴香醚；其衍生物；或者其組合。

【請求項16】如請求項14所述之方法，其中該沈積包括氣相沈積或旋塗 (spin coating)。

【請求項17】如請求項14所述之方法，其中該沈積包括溶液佈置 (solution placement)，且其中該溶液具有約0.0005 M至約1 M之錫原子濃度。

【請求項18】如請求項14所述之方法，其中該沈積包括使包含 $(RSn)_4S_6$ 簇及有機溶劑之溶液與該基板表面接觸，以及移除該溶劑以形成一輻射敏感塗層材料層。

【請求項19】如請求項14所述之方法，其中該沈積包括使 $(RSn)_4X_6$ 簇揮發，以及收集該基板表面上之揮發的簇。

【請求項20】一種對一塗層進行圖案化之方法，該方法包含：

自一虛像對一圖案進行顯影，該虛像係藉由使一輻射敏感層經受一輻射圖案以形成一被輻照層而形成，其中該圖案之顯影包含使該被輻照層與一有機溶劑接觸以實質上移除該被輻照層之一未輻照部分 (un-irradiated portion)，其中該輻射敏感層係由式 $(RSn)_4X_6$ 所表示之有機錫簇形成，其

中 R 係藉由一金屬-碳鍵與 Sn 結合之有機配位基，且 X 係 S 或 Se，且其中該輻射敏感層之輻照係產生實質上不溶於有機溶劑中之材料。

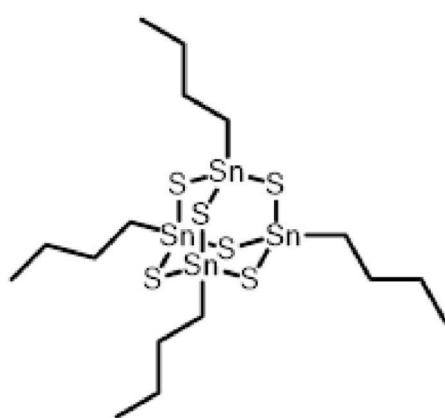
【請求項21】如請求項20所述之方法，其中該輻射圖案包括紫外（ultraviolet，UV）或極紫外（extreme ultraviolet，EUV）輻射圖案。

【請求項22】如請求項21所述之方法，其中該極紫外輻射具有約1毫焦耳／平方公分（mJ/cm²）至約175毫焦耳／平方公分之劑量（dose）。

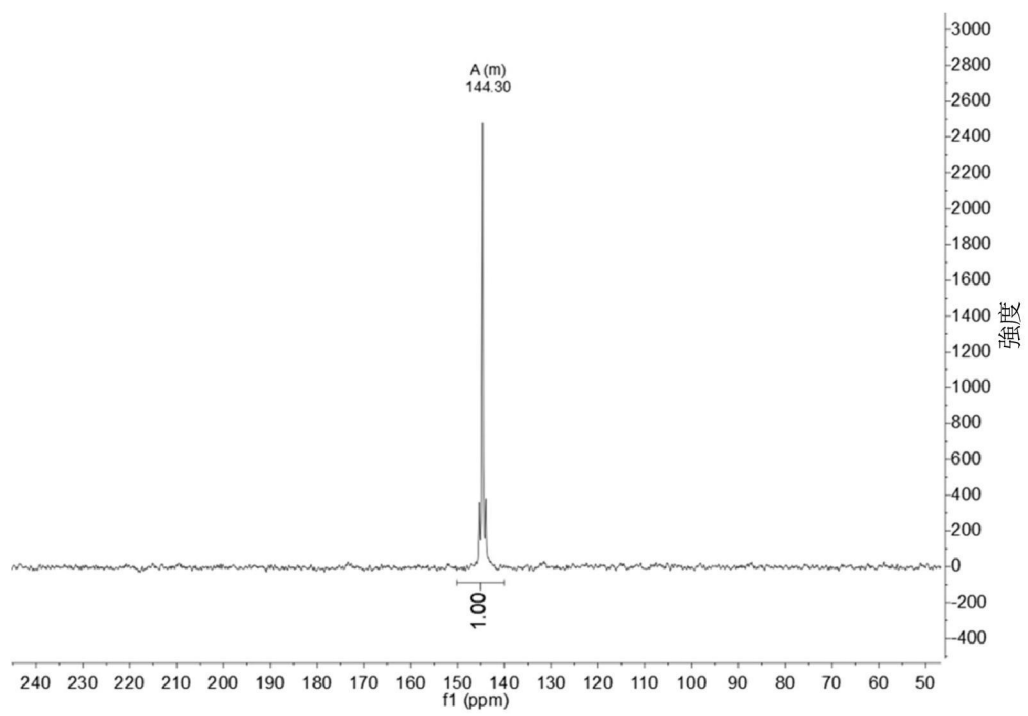
【請求項23】如請求項20所述之方法，其中該有機溶劑包括乳酸乙酯；醚；酮；或者其組合。

【請求項24】如請求項20所述之方法，其中與一有機溶劑接觸係進行約5秒至約30分鐘。

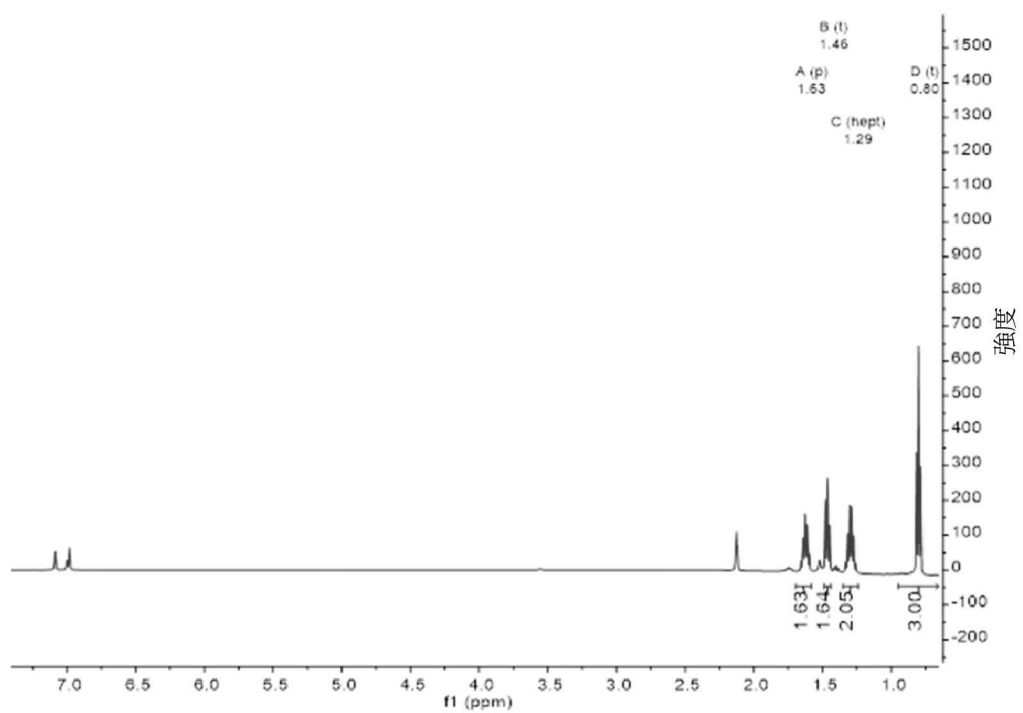
【發明圖式】



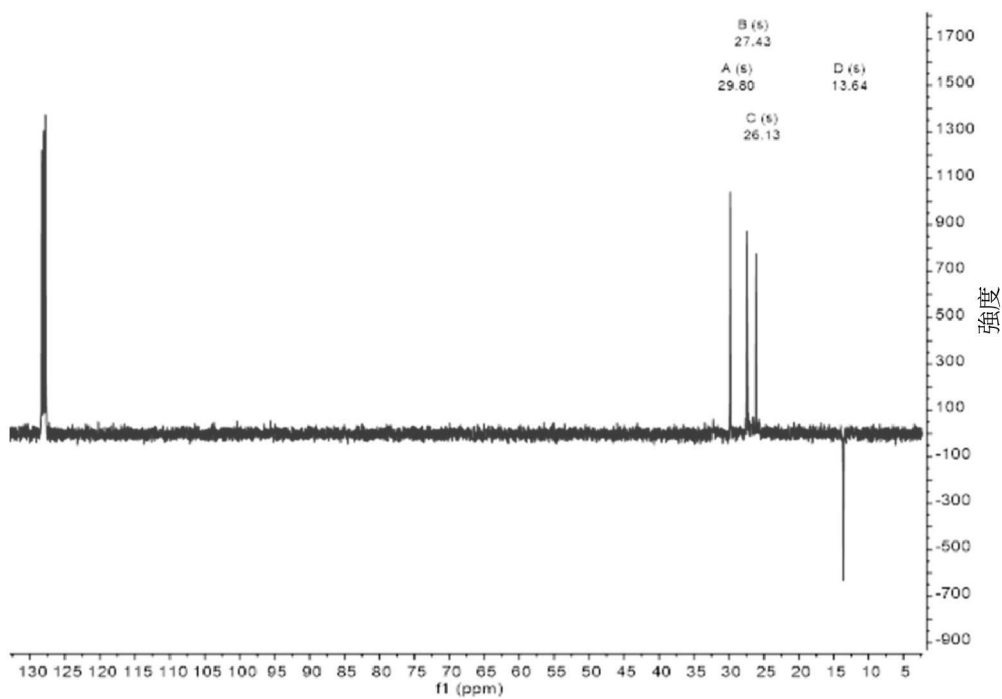
第 1 圖



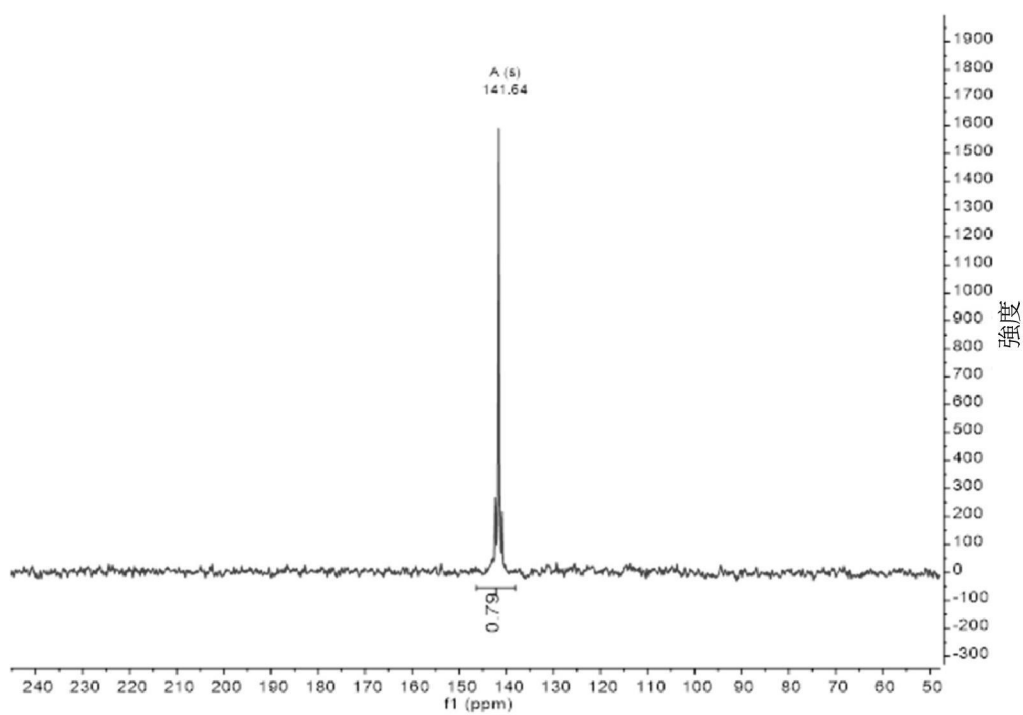
第 2 圖



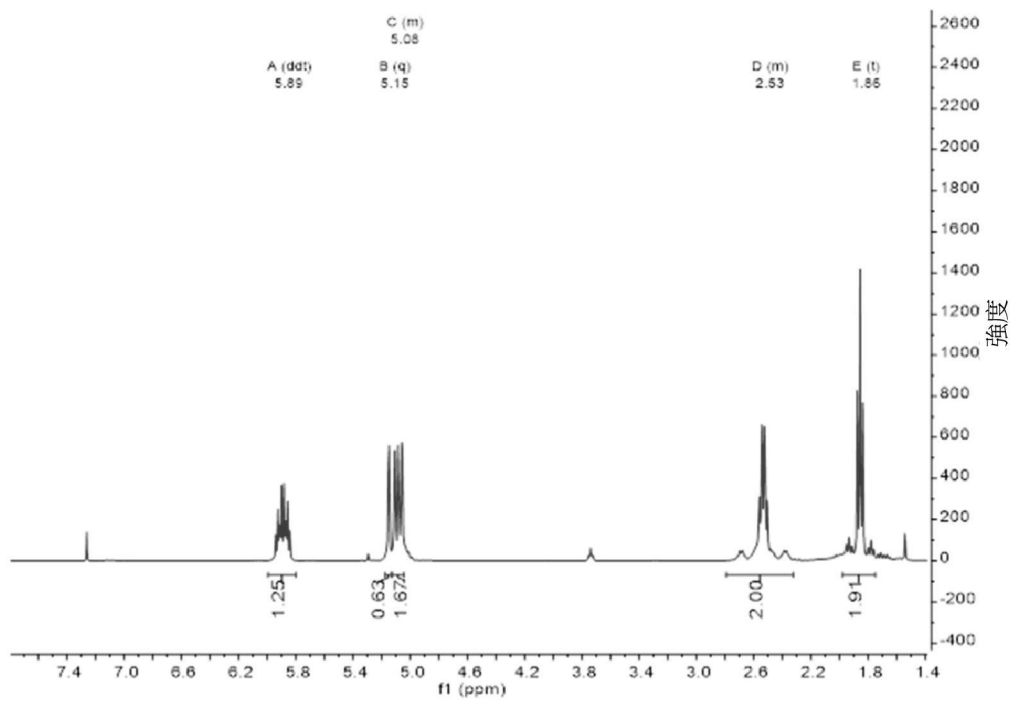
第3圖



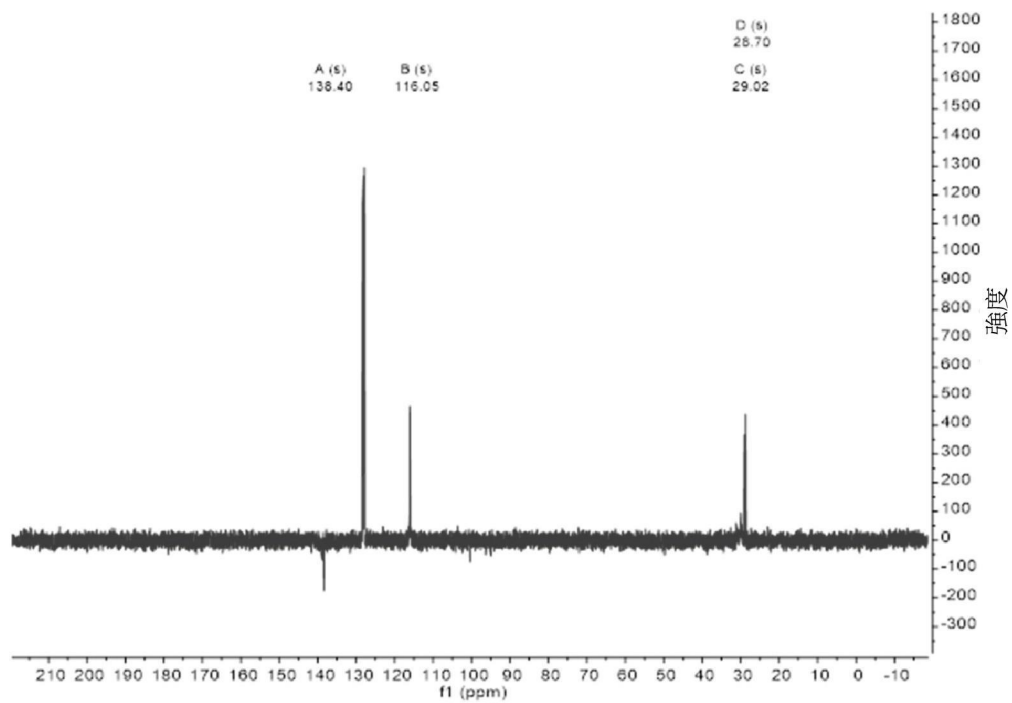
第 4 圖



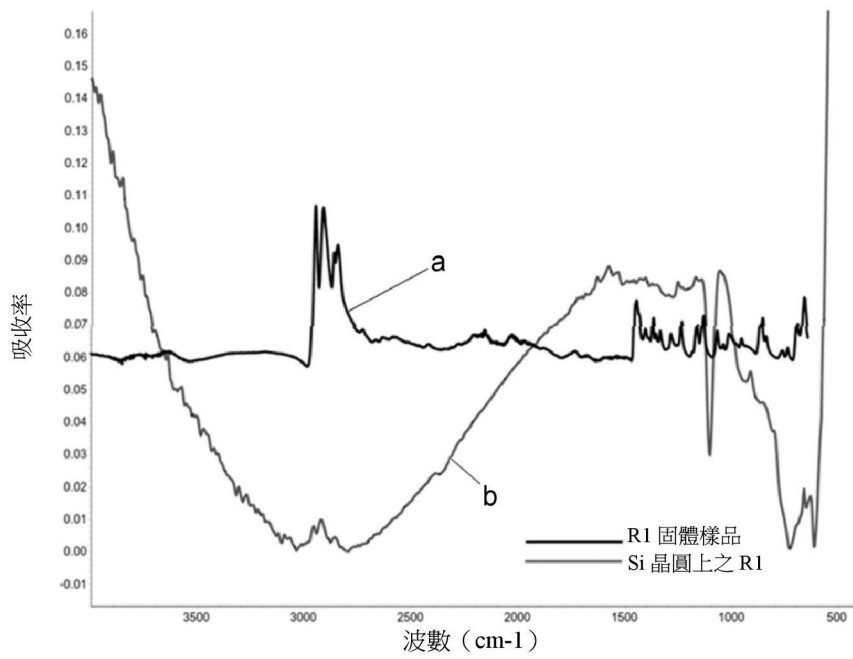
第 5 圖



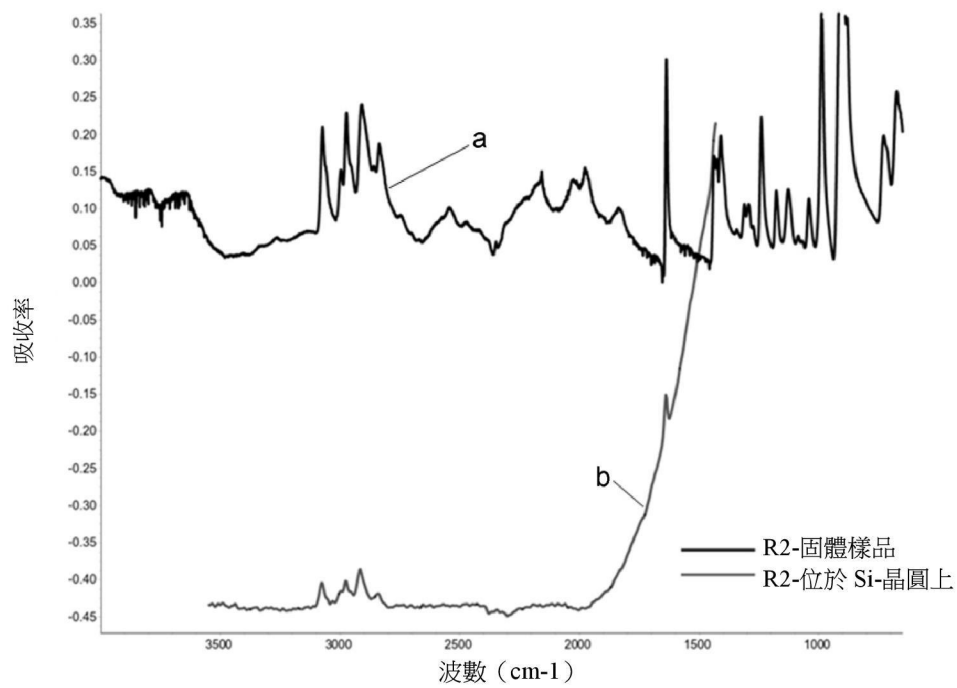
第 6 圖



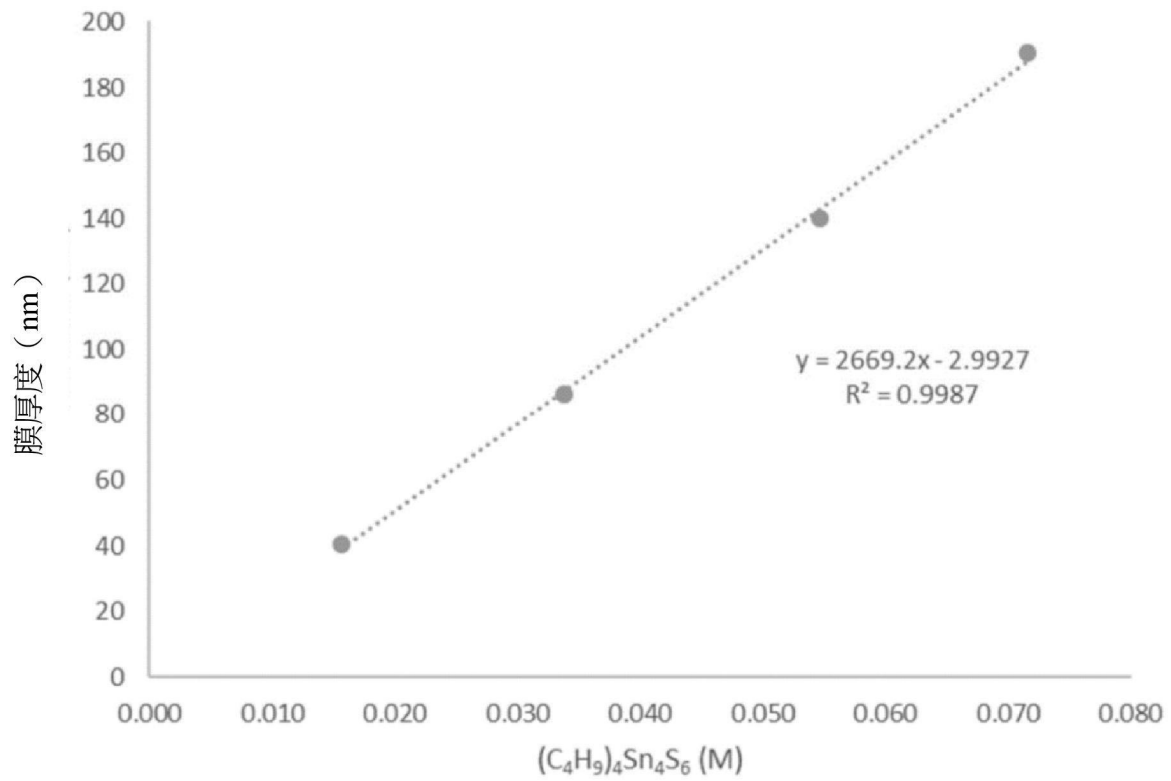
第 7 圖



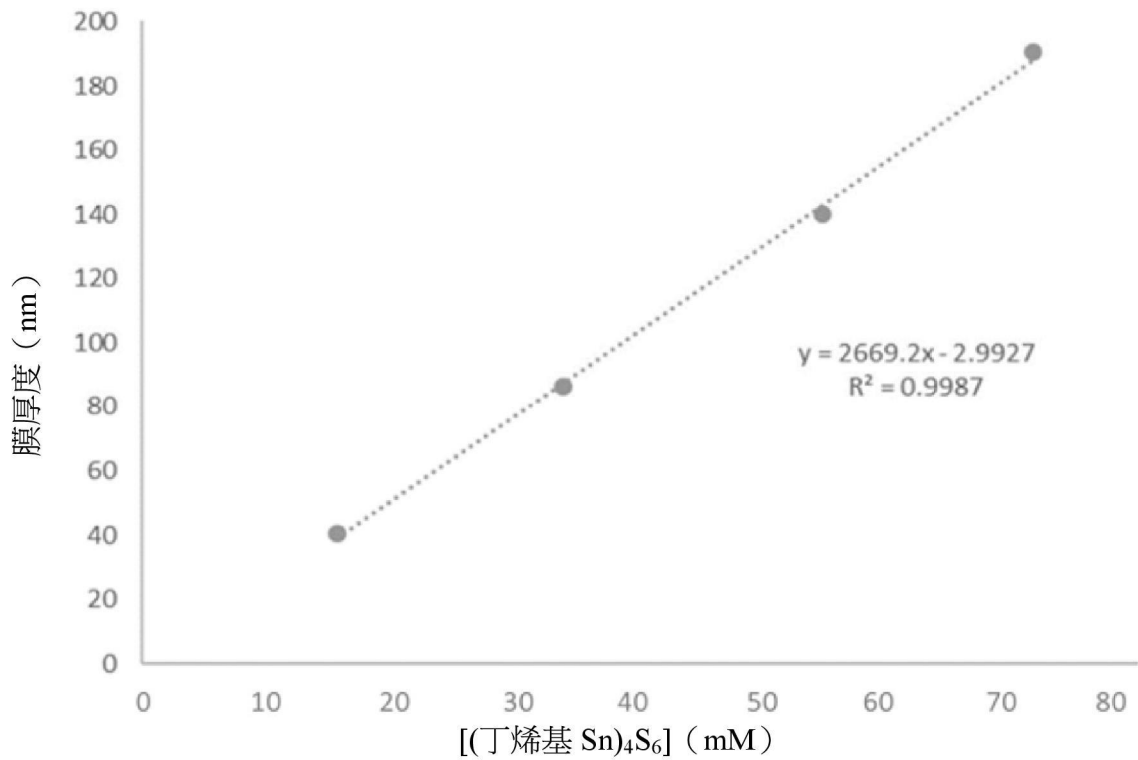
第 8 圖



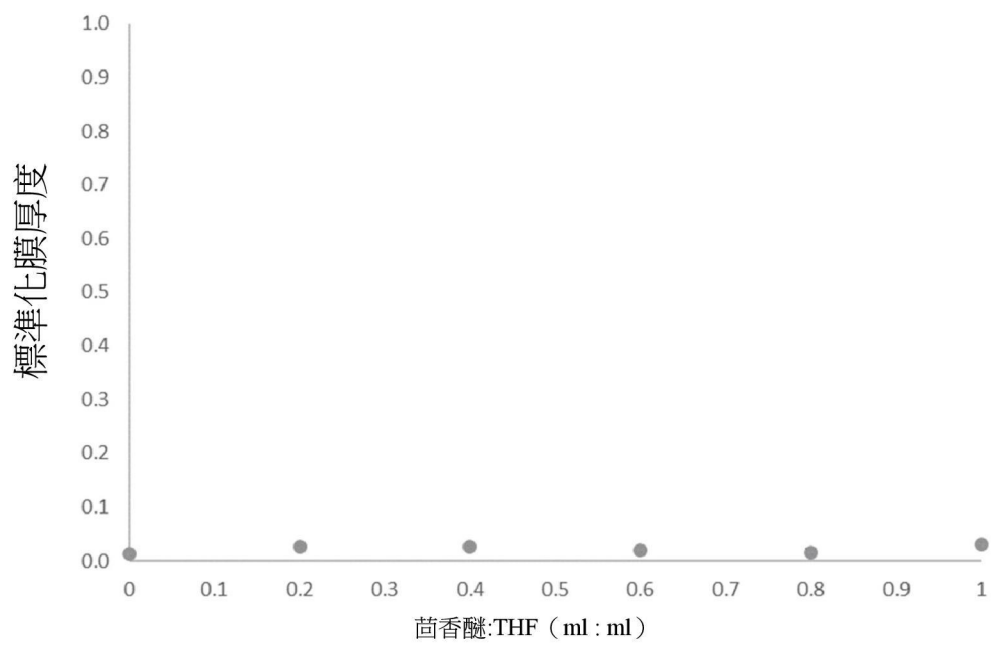
第 9 圖



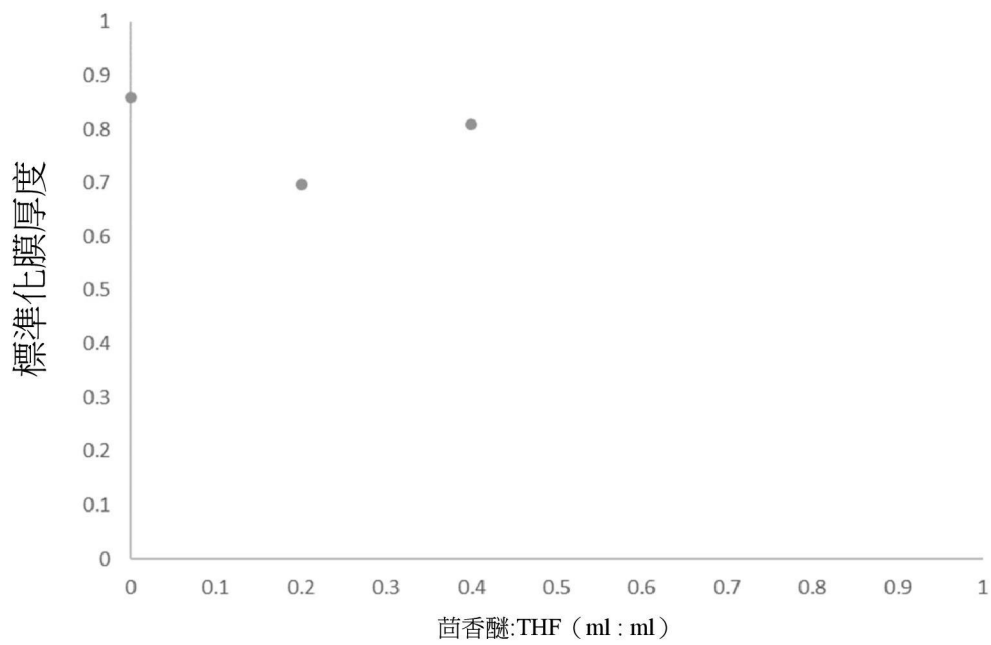
第 10 圖



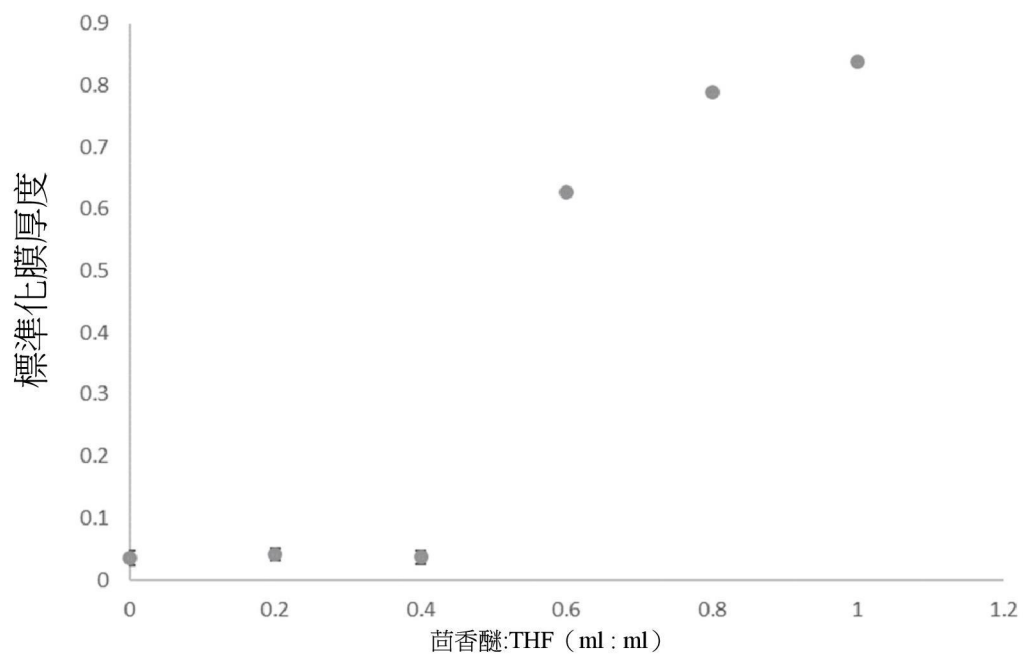
第 11 圖



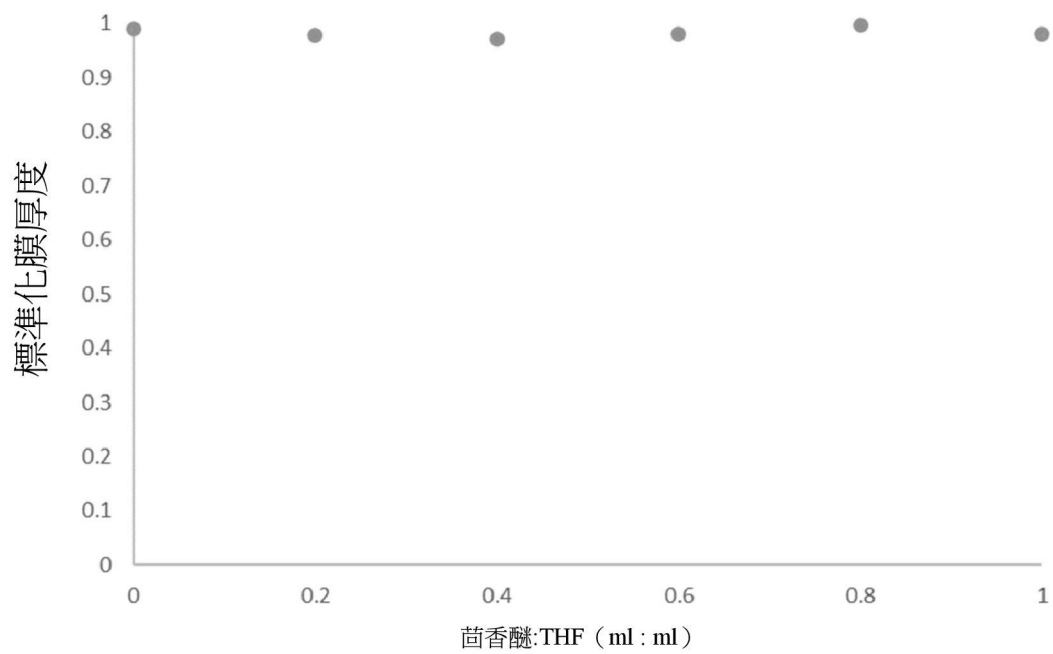
第 12 圖



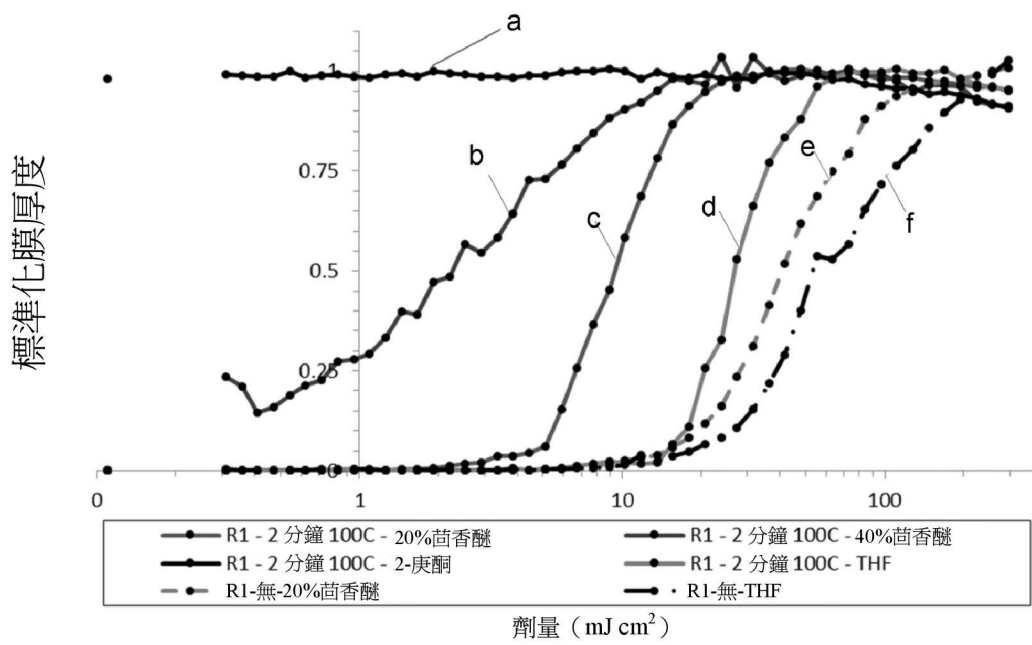
第 13 圖



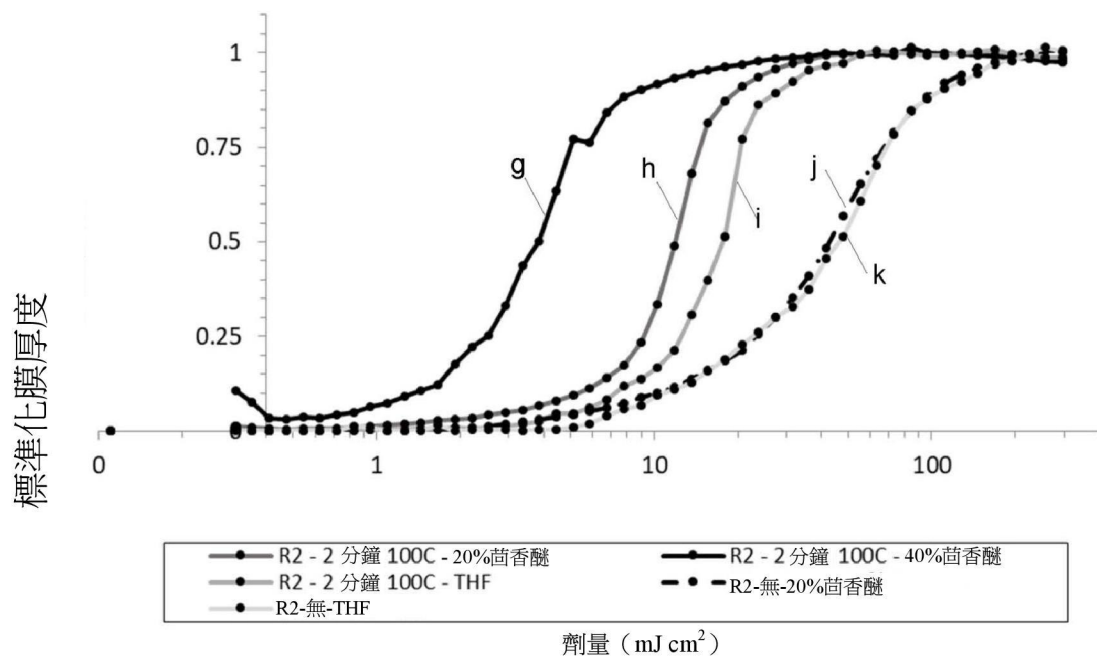
第 14 圖



第 15 圖



第 16 圖



第 17 圖