



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0011129
(43) 공개일자 2025년01월21일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G03F 7/004 (2006.01) C07F 7/22 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 G03F 7/0042 (2013.01) C07F 7/2208 (2018.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7040538 (22) 출원일자(국제) 2023년05월17일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년12월06일 (86) 국제출원번호 PCT/US2023/022478 (87) 국제공개번호 WO 2023/225046 국제공개일자 2023년11월23일</p> <p>(30) 우선권주장 63/343,331 2022년05월18일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인 인프리아 코포레이션 미국 오레건주 97330 코발리스 스위트 360 노스이스트 서클 블러바드 1100</p> <p>(72) 발명자 질렉, 로버트 이. 미국 오레건 97370 필로매스 메인 스트리트 3099 아파트먼트 231 카르디네우, 브라이언 제이. 미국 오레건 97330 코발리스 노스웨스트 우드랜드 드라이브 1504 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 김애라</p>
--	--

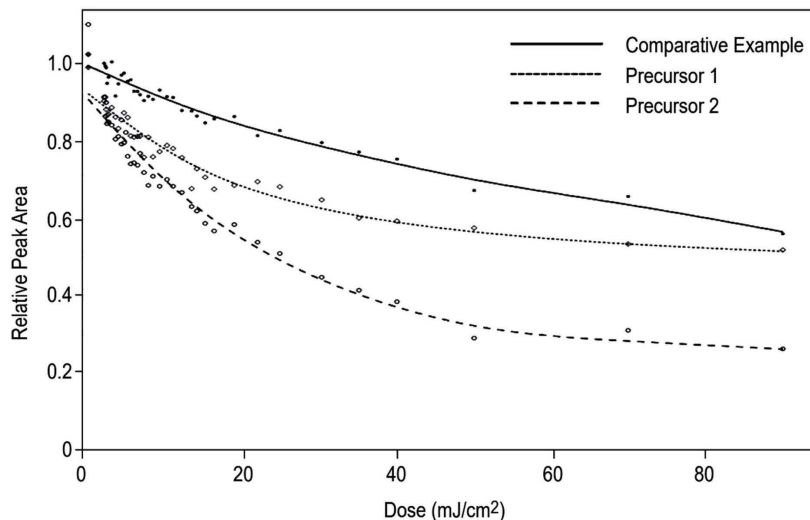
전체 청구항 수 : 총 48 항

(54) 발명의 명칭 **하이드로카빌 리간드에 산소 헤테로원자를 갖는 방사선 민감성 유기주석 조성물**

(57) 요약

식 $R\text{SnL}_3$ 을 갖는 유기주석 조성물 및 해당 합성 방법이 기술되어 있다. R은 방향족, 고리형 및/또는 할로젠화 에테르 부분, 즉 폴리에테르를 포함하고, L은 가수분해가능한 기를 포함한다. 유기주석 조성물은 기판 상에 방사선 패턴화가능 코팅으로 형성될 수 있다. 코팅은 약 1nm 내지 약 75nm의 평균 두께를 가질 수 있으며, 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 식 $R\text{SnO}_n(\text{OH})_{3-2n}$ 을 가지며, 여기서 R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 에테르 기이고, $0 < n < 3/2$ 이고, 여기서 코팅 영역은 150°C에서 120초 동안 베이킹한 후 퍼들 현상 단계에서 2-헥타논에 용해될 수 있다. 코팅은 UV, EUV 또는 이온 빔 방사선을 사용하여 방사선 패턴닝이 가능하며, 해당 방법이 기술되어 있다.

대표도 - 도20



(52) CPC특허분류

C07F 7/2224 (2018.08)

G03F 7/20 (2013.01)

(72) 발명자

호프만, 루시 수 샤오

미국 오레건 97330 코발리스 노스웨스트 위섬 드라이브 3930 아파트먼트 216

메이어스, 스티븐 티.

미국 오레건 97330 코발리스 노스웨스트 우드랜드 드라이브 1755

명세서

청구범위

청구항 1

식 $R\text{SnL}_3$ 으로 나타내는 유기주석 조성물로서, 여기서 L은 가수분해가능한 리간드이고, R-은 A) 식 $\text{Ar-O}-(\text{CR}'_2)_m-$ 으로 나타내는 방향족 에테르이거나, 또는 B) R은 식 사이클릭($\text{O}(\text{CR}''_2)_n\text{CR}'\text{R}^0-$)으로 나타내는 고리형 에테르이거나, 또는 C) R은 식 $\text{R}^1\text{OR}^0\text{C}(\text{R}^2\text{R}^3)-$ 으로 나타내는 할로젠화 에테르이거나, 또는 D) R은 식 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}-$ 으로 나타내는 폴리에테르이며, 여기서 Ar은 방향족 유기 부분이고; m은 1 내지 4의 정수이고; R'는 수소이거나 1 내지 6개의 탄소 원자 및 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고; n은 1 내지 8의 정수이고; R''는 수소이거나 1 내지 4개의 탄소 원자 및 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고; 선택적으로 CR''_2 기는 O로 대체되어 고리형 폴리에테르를 형성할 수 있으며, 두 개의 R'' 기가 결합되어 다환 구조를 형성할 수 있고; R^0 는 결합이거나 1 내지 5개의 탄소 원자 및 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고; R^1 은 1 내지 10개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고; R^2 및 R^3 은 독립적으로 수소, 할로젠 또는 1 내지 7개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, 여기서 R^1 , R^2 , R^3 중 적어도 하나는 할로젠 원자를 갖고; R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 1 내지 19개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R_1 , R_2 , R_3 중 적어도 두 개는 에테르 부분이거나 R_1 , R_2 , R_3 중 적어도 하나는 디에테르 부분인, 유기주석 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, R-은 식 $\text{Ar-O}-(\text{CR}'_2)_m-$ 으로 나타내는 방향족 에테르이고, 여기서 Ar은 방향족 유기 부분이고, m은 1 내지 4의 정수이며; R'는 수소이거나 1 내지 6개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기인, 유기주석 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, m은 1이고 R'는 수소인, 유기주석 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, Ar은 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 인, 유기주석 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, R-은 식 $\text{Ar-O}-(\text{CR}'_2)_m-$ 으로 나타내는 방향족 에테르이고, 여기서 Ar은 $-\text{C}_5\text{NH}_4$, $-\text{C}_{10}\text{H}_7$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ 인, 유기주석 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, R은 식 사이클릭($\text{O}(\text{CR}'_2)_n\text{CR}'\text{R}^0-$)으로 나타내는 고리형 에테르이고, 여기서 R'는 수소이거나 1 내지 6개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, n은 1 내지 8의 정수이고, 선택적으로 CR'_2 기는 O로 대체되어 고리형 폴리에테르를 형성할 수 있으며, 두 개의 R' 기가 결합되어 다환 구조를 형성할 수 있고; R^0 는 결합이거나 1 내지 5개의 탄소 원자 및 선택적인 헤테로원자를 갖는 선형 또는 분지형 하이드로카빌기인, 유기주석 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, R은 $O(CR''_2)_nCR'R^0$ -로 나타내고, R^0 는 결합이고 고리형 에테르는 Sn 원자에 직접 결합되는, 유기주석 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, $O(CR'_2)_nCR'$ 는 $O(CH_2)_3CH-$, $O(CH_2)_4CH-$ 또는 $O(CH_2)_4CCH_3-$ 인, 유기주석 조성물.

청구항 9

제6항에 있어서, 적어도 하나의 CR'_2 기가 산소 원자로 대체되어 고리형 에테르가 폴리에테르가 되는, 유기주석 조성물.

청구항 10

제6항에 있어서, $O(CR'_2)_nCR'R^0$ -는 사이클릭 ($CH_2OCH_2OCH_2CH$)-인, 유기주석 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, R은 식 $R^1OR^0C(R^2R^3)-$ 으로 나타내는 할로젠화 에테르이고, R^0 는 결합이거나 1 내지 5개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 선형 또는 분지형 하이드로카빌기이고, R^1 은 1 내지 10개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R^2 및 R^3 은 독립적으로 수소, 할로젠이거나 또는 1 내지 7개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, 여기서 R^1 , R^2 , R^3 중 적어도 하나는 할로젠 원자를 갖는, 유기주석 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, R^1 또는 R^2 는 $-CF_3$ 를 포함하는, 유기주석 조성물.

청구항 13

제11항에 있어서, R^0 는 결합이고, R^2 및/또는 R^3 은 불소 기를 포함하는, 유기주석 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, R은 식 $R1R2R3C-$ 로 나타내는 폴리에테르이고, 여기서 R1, R2, 및 R3은 독립적으로 1 내지 19개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R1, R2, R3 중 적어도 두 개는 에테르 부분이거나 R1, R2, R3 중 적어도 하나는 디에테르 부분인, 유기주석 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, R^1 은 $-OCH_3$ 이고, R^2 는 OCH_3 이고 R^3 은 수소인, 유기주석 조성물.

청구항 16

제14항에 있어서, R^1 은 $-OCH_2OCH_3$ 를 포함하는, 유기주석 조성물.

청구항 17

주석 양이온 농도를 기준으로 측정시 약 0.0025M 내지 약 1.4M의 농도의 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 유기주석 조성물 및 유기 용매를 포함하는 용액.

청구항 18

제17항에 있어서, 유기 용매는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 2차 또는 3차 알코올을 포함하는, 용액.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 제2 별도의 유기주석 조성물을 추가로 포함하는, 용액.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 식 $R^aSnL'_3$ 으로 나타내는 유기주석 조성물을 추가로 포함하며, 여기서 L'는 L과 동일하거나 상이한 가수분해가능한 리간드이고, R^a 는 식 $R^bR^cR^dC-$ 으로 나타내며, 여기서 R^b , R^c , R^d 는 독립적으로 수소이거나 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기인, 용액.

청구항 21

제20항에 있어서, R^b , R^c , R^d 는 각각 $-CH_3$ 기인, 용액.

청구항 22

제17항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 유기주석 조성물은 식 $Ar-O-(CR'_2)_m-$ 으로 나타내는 방향족 에테르인 R 기를 갖는, 용액.

청구항 23

제17항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 유기주석 조성물은 식 사이클릭($O(CR''_2)_nCR'R^0-$)으로 나타내는 고리형 에테르인 R 기를 갖는, 용액.

청구항 24

제23항에 있어서, R^0 는 결합이고, 고리형 에테르를 Sn 원자에 직접 결합되고, $O(CR''_2)_nCR'$ 는 $O(CH_2)_3CH-$, $O(CH_2)_4CH-$ 또는 $O(CH_2)_4CCH_3-$ 인, 용액.

청구항 25

방사선 패턴화가능 코팅 기판을 형성하는 방법으로서,

A) 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 조성물의 증기와 기판 표면을 접촉시켜 기판 표면에 침전물을 형성하고; 표면 상에 침전물을 갖는 기판을 가열하는 단계로서, 여기서 접촉 및/또는 가열 조건은 가수분해가능한 리간드 L의 가수분해를 제공하여, 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 식 $RnSnO_n(OH)_{3-2n}$ 을 포함하는 코팅을 형성하고, 여기서 $0 < n < 3/2$ 인, 단계; 또는

B) 기판 표면에, 주석 양이온 농도를 기준으로 측정시 약 0.0025M 내지 약 1.4M의 농도의 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 유기주석 조성물 및 유기 용매를 포함하는 용액을 침착하여 초기 코팅 표면을 형성하고; 초기 코팅 표면을 갖는 기판을 가열하는 단계로서, 여기서 침착 및/또는 가열 조건은 가수분해가능한 리간드 L의 가수분해를 제공하여, 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 식 $RnSnO_n(OH)_{3-2n}$ 을 포함하는 코팅을 형성하고, 여기서 $0 < n < 3/2$ 인, 단계를 포함하는, 방법.

청구항 26

기판 및 약 1nm 내지 약 75nm의 평균 두께를 갖고 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 식 $RnSnO_n(OH)_{3-2n}$ 으로 나타내는 코팅을 포함하는 방사선 패턴화가능 코팅 기판으로서, 여기서 R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 에테르 기이고, $0 < n < 3/2$ 이고, 여기서 코팅 영역은 150°C에서 120초 동안 베이킹한 후 퍼들 현상 단계에서 2-헵타논에 용해될 수 있는, 방사선 패턴화가능 코팅 기판.

청구항 27

제26항에 있어서, R-는 식 $Ar-O-(CR'_2)_m-$ 으로 나타내는 방향족 에테르이고, 여기서 Ar은 방향족 유기 부분이고, m은 1 내지 4의 정수이며; R'는 수소이거나 1 내지 6개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기인, 방사선 패터화가능 코팅 기관.

청구항 28

제26항 또는 제27항에 있어서, m은 1이고, R'는 수소이고, Ar은 $-C_6H_5$ 인, 방사선 패터화가능 코팅 기관.

청구항 29

제26항에 있어서, R은 식 사이클릭 $(O(CR'_2)_nCR'R^0-)$ 으로 나타내는 고리형 에테르이고, 여기서 R'는 수소이거나 1 내지 6개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, n은 1 내지 8의 정수이고, 선택적으로 CR'_2 기는 0로 대체되어 고리형 폴리에테르를 형성할 수 있으며, 두 개의 R' 기가 결합되어 다환 구조를 형성할 수 있고; R^0 는 결합이거나 1 내지 5개의 탄소 원자 및 선택적인 헤테로원자를 갖는 선형 또는 분지형 하이드로카빌기인, 방사선 패터화가능 코팅 기관.

청구항 30

제29항에 있어서, R^0 는 결합이고, 고리형 에테르는 Sn 원자에 직접 결합되고, $O(CR''_2)_nCR'$ 는 $O(CH_2)_3CH-$, $O(CH_2)_4CH-$ 또는 $O(CH_2)_4CCH_3-$ 인, 방사선 패터화가능 코팅 기관.

청구항 31

제26항에 있어서, R은 식 $R^1OR^0C(R^2R^3)-$ 으로 나타내는 할로젠화 에테르이고, R^0 는 결합이거나 1 내지 5개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 선형 또는 분지형 하이드로카빌기이고, R^1 은 1 내지 10개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R^2 및 R^3 은 독립적으로 수소, 할로젠이거나 또는 1 내지 7개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, 여기서 R^1 , R^2 , R^3 중 적어도 하나는 할로젠 원자를 갖는, 방사선 패터화가능 코팅 기관.

청구항 32

제31항에 있어서, R^1 또는 R^2 는 $-CF_3$ 를 포함하는, 방사선 패터화가능 코팅 기관.

청구항 33

제26항에 있어서, R은 식 $R1R2R3C-$ 로 나타내는 폴리에테르이고, 여기서 R1, R2, 및 R3은 독립적으로 1 내지 19개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R1, R2, R3 중 적어도 두 개는 에테르 부분이거나 R1, R2, R3 중 적어도 하나는 디에테르 부분인, 방사선 패터화가능 코팅 기관.

청구항 34

구조물을 패터닝하는 방법으로서,

제26항 내지 제33항 중 어느 한 항의 방사선 패터화가능 코팅 기관을 조사하여 잠상 이미지를 형성하는 단계; 및

잠상 이미지를 현상하여 물리적 패턴을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 35

기관을 패터닝하는 방법으로서,

패터닝된 EUV 방사선으로 유기주석 코팅을 갖는 기관을 조사하여 잠상 이미지를 형성하는 단계로서, 여기서 코

팅은 약 1nm 내지 약 75nm의 평균 두께를 갖고 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 식 $R\text{SnO}_n(\text{OH})_{3-2n}$ 으로 나타내는 조성을 가지며, 여기서 R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 에테르 기이고 $0 < n < 3/2$ 인, 단계;

조사되지 않은 코팅을 제거하기 위해 현상 용매로 잠상을 현상하여 임계 치수가 약 50 nm 이하이고 선량이 약 80 mJ/cm^2 이하인 현상 이미지를 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 극성 유기 현상액 용매는 2종 이상의 용매를 포함하는 용매 혼합물을 포함하며, 적어도 55 부피%의 하나 이상의 용매는 각각 독립적으로 한센 용해도 매개변수 $\delta H + \delta P$ 의 합이 약 $16(\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 이하이고, 0.25 부피% 내지 약 45 부피%의 하나 이상의 용매는 각각 독립적으로 한센 용해도 매개변수 $\delta H + \delta P$ 의 합이 약 $16(\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 이상인, 방법.

청구항 37

제35항 또는 제36항에 있어서, 유기주석 코팅은

A) 기판 표면을 유기주석 조성물의 증기와 접촉시켜 기판 표면에 침전물을 형성하고;

표면 상에 침전물을 갖는 기판을 가열하는 단계로서, 여기서 접촉 및/또는 가열 조건은 가수분해가능한 리간드 L의 가수분해를 제공하여, 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 식 $R\text{SnO}_n(\text{OH})_{3-2n}$ 을 포함하는 코팅을 형성하고, 여기서 $0 < n < 3/2$ 인, 단계; 또는

B) 기판 표면에, 주석 양이온 농도를 기준으로 측정시 약 0.0025M 내지 약 1.4M의 농도의 유기주석 조성물 및 유기 용매를 포함하는 용액을 침착하여 초기 코팅 표면을 형성하고;

초기 코팅 표면을 갖는 기판을 가열하는 단계로서, 여기서 침착 및/또는 가열 조건은 가수분해가능한 리간드 L의 가수분해를 제공하여, 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 식 $R\text{SnO}_n(\text{OH})_{3-2n}$ 을 포함하는 코팅을 형성하고, 여기서 $0 < n < 3/2$ 인, 단계에 의해 형성되는, 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 초기 코팅 표면을 갖는 기판을 가열하는 단계는 약 50℃ 내지 약 250℃의 온도에서 약 0.1분 내지 약 10분 동안 수행되는, 방법.

청구항 39

제35항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 잠상을 갖는 기판을 약 50℃ 내지 약 250℃의 온도로 약 0.1분 내지 약 10분 동안 가열하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 40

제35항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, R-는 식 $\text{Ar-O}-(\text{CR}'_2)_m-$ 으로 나타내는 방향족 에테르이고, 여기서 Ar은 방향족 유기 부분이고, m은 1 내지 4의 정수이며; R'는 수소이거나 1 내지 6개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기인, 방법.

청구항 41

제40항에 있어서, m은 1이고, R'는 수소이고, Ar은 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 인, 방법.

청구항 42

제35항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, R은 식 사이클릭 $(\text{O}(\text{CR}'_2)_n\text{CR}'\text{R}'^-)$ 으로 나타내는 고리형 에테르이고, 여기서 R'는 수소이거나 1 내지 6개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, n은 1 내지 8의 정수이고, 선택적으로 CR'_2 기는 O로 대체되어 고리형 폴리에테르를 형성할 수 있으며, 두

개의 R' 기가 결합되어 다환 구조를 형성할 수 있고; R⁰는 결합이거나 1 내지 5개의 탄소 원자 및 선택적인 헤테로원자를 갖는 선형 또는 분지형 하이드로카빌기인, 방법.

청구항 43

제42항에 있어서, R⁰는 결합이고, 고리형 에테르는 Sn 원자에 직접 결합되고, O(CR'₂)_nCR'는 O(CH₂)₃CH-, O(CH₂)₄CH- 또는 O(CH₂)₄CCH₃-인, 방법.

청구항 44

제35항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, R은 식 R¹OR⁰C(R²R³)-으로 나타내는 할로젠화 에테르이고, R⁰는 결합이거나 1 내지 5개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 선형 또는 분지형 하이드로카빌기이고, R¹은 1 내지 10개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R² 및 R³은 독립적으로 수소, 할로젠이거나 또는 1 내지 7개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, 여기서 R¹, R², R³ 중 적어도 하나는 할로젠 원자를 갖는, 방법.

A11. 발명 개념 A1 A10에 있어서, R¹ 또는 R²는 -CF₃를 포함하는, 방법.

A12. 발명 개념 A1 A1에 있어서, R은 식 R1R2R3C-로 나타내는 폴리에테르이고, 여기서 R1, R2, 및 R3은 독립적으로 1 내지 19개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R1, R2, R3 중 적어도 두 개는 에테르 부분이거나 R1, R2, R3 중 적어도 하나는 디에테르 부분인, 방법.

청구항 45

유기주석 조성물을 합성하는 방법으로서,

할라이드 하이드로카빌 화합물(R-X, 여기서 X는 할라이드 원자)을 금속 양이온 M과 회합된 SnL₃ 부분을 포함하는 유기 금속 조성물과 반응시켜 알칼리 금속 주석 조성물을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 유사 알칼리 토금속(Zn, Cd 또는 Hg)이고, L은 알칼리 금속 주석 트리아미드 화합물을 생성하는 아미드 리간드이거나 알칼리 금속 주석 트리아세틸라이드 화합물을 생성하는 아세틸라이드 리간드로서, 이에 따라 모노하이드로카빌 주석 트리아미드(RSn(NR'₂)₃) 또는 모노하이드로카빌 주석 트리아세틸라이드(RSn(C≡R^s)₃)를 형성하는 것이고, R^s는 SiR"₃ 또는 R'이고, 3개의 R"는 독립적으로 H 또는 R'이고, R'는 독립적으로 1 내지 31개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 탄소-탄소 결합, 선택적인 방향족 기 및 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R은 1 내지 31개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 탄소-탄소 결합, 선택적인 방향족 기 및 선택적인 헤테로 원자를 갖는 하이드로카빌 에테르 기이며, 식 Ar-O-(CR'₂)_m-으로 나타내는 방향족 에테르, 또는 식 사이클릭(O(CR'₂)_nCR'-)으로 나타내는 고리형 에테르, 또는 식 R1R2R3C-로 나타내는 폴리에테르를 포함하며, 여기서 Ar은 방향족 유기 기이고, m은 1 내지 4의 정수이고, 각각의 R'는 수소, 할로젠 또는 1 내지 6개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, n은 1 내지 8의 정수이며, R1, R2 및 R3은 독립적으로 1 내지 19개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R1, R2, R3 중 적어도 두 개는 에테르 부분이거나 R1, R2, R3 중 적어도 하나는 디에테르 부분인, 방법.

청구항 46

제45항에 있어서, 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 유기주석 조성물을 생성하는, 방법.

청구항 47

유기주석 조성물을 형성하는 방법으로서,

RMgX, R₂Zn, RZnNR'₂ 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 알킬화제를 유기 용매를 포함하는 용액에서 Sn(NR'₂)₄와 반응시키는 단계를 포함하며,

여기서 X는 할로젠이고,

R'는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기이고,

R은 1 내지 31개의 탄소 원자 및 선택적인 불포화 탄소-탄소 결합, 선택적인 방향족 기 및 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌 에테르 기이며, 식 $Ar-O-(CR'_2)_m-$ 으로 나타내는 방향족 에테르, 또는 식 사이클릭 $(O(CR'_2)_nCR'-)$ 으로 나타내는 고리형 에테르, 또는 식 $R_1R_2R_3C-$ 로 나타내는 폴리에테르를 포함하며, 여기서 Ar은 방향족 유기 기이고, m은 1 내지 4의 정수이고, 각각의 R'는 수소, 할로젠 또는 1 내지 6개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, n은 1 내지 8의 정수이며, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 1 내지 19개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R₁, R₂, R₃ 중 적어도 두 개는 에테르 부분이거나 R₁, R₂, R₃ 중 적어도 하나는 디에테르 부분인, 방법.

청구항 48

제47항에 있어서, 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 유기주석 조성물을 생성하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2022년 5월 18일에 제출된 Jilek 등의 "Organotin Compositions Having Oxygen Heteroatoms in Hydrocarbyl Ligands"이라는 제목의 공동 계류 중인 미국 가특허 출원 제63/343,331호에 대한 우선권을 주장하며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다.

배경 기술

[0003] 유기 금속 화합물은 박막을 침착하기 위한 용액과 증기 형태의 금속 이온을 제공한다. 유기주석 화합물은 높은 EUV 흡광도 및 방사선 민감 주석-리간드 결합을 제공하며, 이를 사용하여 박막을 리소그래피로 패터닝할 수 있다. EUV 방사선을 사용하여 점점 더 작은 크기의 반도체 소자를 제조하기 위해서는 필요한 패터닝 해상도 및 낮은 결합 밀도를 달성하기 위해 폭넓은 공정 자유도를 갖춘 새로운 소재가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명의 일 양태는 식 $R^1-O-R^2SnL_3$ 으로 나타내는 Sn-C 결합을 포함하고 하나 이상의 탄소가 산소 헤테로원자로 치환된 하이드로카빌기를 갖는 유기주석 조성물에 관한 것으로, 여기서 R¹은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖고 추가로 O, F, I, Si, Sn, Te 및/또는 Sb와 같은 하나 이상의 헤테로원자로 임의로 치환되는 직쇄, 방향족, 고리형, 분지형 또는 불포화 하이드로카빌 리간드 중에서 선택되고, R²는 Sn-C 결합과 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 리간드이고, L은 가수분해가능한 리간드이다. 특히 관심 있는 일부 구현예에서 R¹-O-R²-는 C-Sn 결합을 형성하고 고리형 에테르, 방향족 에테르 및 폴리에테르를 도입하는데, 이는 주석 패터닝 조성물에 대한 바람직한 리간드를 제공할 수 있다. 유기주석 화합물은 극성 용매에 대한 용해성을 부여하기 위해 선택된 R¹-O-R²- 리간드를 가질 수 있다. C-Sn 결합을 지닌 에테르 리간드와 3개의 가수분해가능한 리간드를 갖는 이러한 유기 주석 화합물은 패터닝, 특히 EUV 방사선과 관련하여 바람직한 전구체 특성을 설계하기 위해 R⁰SnL₃ 화합물과 함께 전구체 블렌드로 제형화될 수 있다.

[0005] 본 발명의 또 다른 양태는 용매 및 식 $R^1-O-R^2SnL_3$ 로 나타내는 유기주석 조성물을 포함하는 조성물에 관한 것으로

로, 여기서 R^1 은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖고 추가로 O, F, I, Si, Sn, Te 및/또는 Sb와 같은 하나 이상의 헤테로원자로 임의로 치환되는 직쇄, 방향족, 고리형, 분지형 또는 불포화 하이드로카빌 리간드 중에서 선택되고, R^2 는 Sn-C 결합과 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 리간드이고, L은 가수분해가능한 리간드이다.

[0006] 본 발명의 또 다른 양태는 Sn-C 결합을 갖고 하나 이상의 탄소가 산소 헤테로원자로 치환되어 있는 하이드로카빌기를 가지며 금속 기준으로 99.9999% 초과 순도를 갖는 고순도 유기주석 조성물에 관한 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 양태는 기관에 코팅을 형성하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 식 $R^1-O-R^2SnL_3$ 로 나타내는 조성물을 가수분해하는 단계를 포함하며, 여기서 R^1 은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖고 추가로 O, F, I, Si, Sn, Te 및/또는 Sb와 같은 하나 이상의 헤테로원자로 임의로 치환되는 직쇄, 방향족, 고리형, 분지형 또는 불포화 하이드로카빌 리간드 중에서 선택되고, R^2 는 Sn-C 결합과 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 리간드이고, L은 가수분해가능한 리간드이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 양태는 기관 상의 코팅에 관한 것으로, 여기서 코팅은 R^1-O-R^2Sn 부분을 포함하는 조성물을 포함하며, 여기서 R^1 은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖고 추가로 O, F, I, Si, Sn, Te 및/또는 Sb와 같은 하나 이상의 헤테로원자로 임의로 치환되는 직쇄, 방향족, 고리형, 분지형 또는 불포화 하이드로카빌 리간드 중에서 선택되고, R^2 는 Sn-C 결합과 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 리간드이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 양태는 R^1-O-R^2Sn 부분을 포함하는 유기주석 조성물을 패터닝하는 방법에 관한 것으로, 여기서 R^1 은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖고 추가로 O, F, I, Si, Sn, Te 및/또는 Sb와 같은 하나 이상의 헤테로원자로 임의로 치환되는 직쇄, 방향족, 고리형, 분지형 또는 불포화 하이드로카빌 리간드 중에서 선택되고, R^2 는 Sn-C 결합과 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 리간드이고, 여기서 패터닝은 UV, EUV 또는 이온 빔 방사선을 사용하여 수행된다.

[0010] 추가 양태에서, 본 발명은 식 $RSnL_3$ 으로 나타내는 유기주석 조성물에 관한 것으로, 여기서 L은 가수분해가능한 리간드이고, R-은 A) 식 $Ar-O-(CR''_2)_m-$ 으로 나타내는 방향족 에테르이거나, 또는 B) R은 식 사이클릭 $(O(CR''_2)_nCR''_0-)$ 으로 나타내는 고리형 에테르이거나, 또는 C) R은 식 $R^1OR^0C(R^2R^3)-$ 으로 나타내는 할로젠화 에테르이거나, 또는 D) R은 식 $R1R2R3C-$ 으로 나타내는 폴리에테르이며, 여기서 Ar은 방향족 유기 부분이고; m은 1 내지 4의 정수이고; R'는 수소이거나 1 내지 6개의 탄소 원자 및 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고; n은 1 내지 8의 정수이고; R''는 수소이거나 1 내지 4개의 탄소 원자 및 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고; 선택적으로 CR''_2 기는 O로 대체되어 고리형 폴리에테르를 형성할 수 있으며, 두 개의 R'' 기가 결합되어 다환 구조를 형성할 수 있고; R^0 는 결합이거나 1 내지 5개의 탄소 원자 및 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고; R^1 은 1 내지 10개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고; R^2 및 R^3 은 독립적으로 수소, 할로젠 또는 1 내지 7개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, 여기서 R^1 , R^2 , R^3 중 적어도 하나는 할로젠 원자를 갖고; R1, R2 및 R3은 독립적으로 1 내지 19개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R1, R2, R3 중 적어도 두 개는 에테르 부분이거나 R1, R2, R3 중 적어도 하나는 디에테르 부분이다. 또한, 유기 용매에 유기주석 조성물을 포함하는 용액도 기술되어 있다.

[0011] 또 다른 양태에서, 본 발명은 기관 및 상기 기술된 하나 이상의 유기주석 조성물을 포함하는 코팅을 포함하는 방사선 패터닝가능 코팅 기관에 관한 것이다.

[0012] 추가 양태에서, 본 발명은 기관 및 약 1 nm 내지 약 75 nm의 평균 두께를 갖고 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 식 $RSnO_n(OH)_{3-2n}$ 으로 나타내는 코팅을 포함하는 방사선 패터닝가능 코팅 기관에 관한 것으로, 여기서 R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 에테르 기이고, $0 < n < 3/2$ 이고, 여기서 코팅 영역은 150°C에서 120 초 동안 베이킹한 후 퍼들 현상 단계에서 2-헵타논에 용해될 수 있다.

- [0013] 추가 양태에서, 본 발명은 기관 및 상기 기술된 하나 이상의 유기주석 조성물을 포함하는 코팅을 포함하는 방사선 패터닝가능 코팅 기관을 형성하는 방법에 관한 것이다.
- [0014] 추가 양태에서, 본 발명은 방사선 패터닝가능 코팅 기관을 형성하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 A) 본 명세서에 기술된 유기주석 조성물의 증기와 기관 표면을 접촉시켜 기관 표면에 침전물을 형성하고; 표면 상에 침전물을 갖는 기관을 가열하는 단계로서, 여기서 접촉 및/또는 가열 조건은 가수분해가능한 리간드 L의 가수분해를 제공하여, 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 식 $R\text{SnO}_n(\text{OH})_{3-2n}$ 을 포함하는 코팅을 형성하고, 여기서 $0 < n < 3/2$ 인, 단계, 또는 B) 기관 표면에, 주석 양이온 농도를 기준으로 측정시 약 0.0025M 내지 약 1.4M의 농도의 본 명세서에 기술된 유기주석 조성물 및 유기 용매를 포함하는 용액을 침착하여 초기 코팅 표면을 형성하고; 초기 코팅 표면을 갖는 기관을 가열하는 단계로서, 여기서 침착 및/또는 가열 조건은 가수분해가능한 리간드 L의 가수분해를 제공하여, 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 식 $R\text{SnO}_n(\text{OH})_{3-2n}$ 을 포함하는 코팅을 형성하고, 여기서 $0 < n < 3/2$ 인, 단계를 포함한다.
- [0015] 추가 양태에서, 본 발명은 기관을 패터닝하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 패터닝된 EUV 방사선으로 유기주석 코팅을 갖는 기관을 조사하여 잠상 이미지를 형성하는 단계로서, 여기서 코팅은 약 1 nm 내지 약 75 nm의 평균 두께를 갖고, 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 식 $R\text{SnO}_n(\text{OH})_{3-2n}$ 으로 나타내는 조성을 갖고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 에테르 기이고, $0 < n < 3/2$ 인, 단계; 및 조사되지 않은 코팅을 제거하기 위해 현상 용매로 잠상을 현상하여 임계 치수가 약 50 nm 이하이고 선량(dose)이 약 80 mJ/cm^2 이하인 현상 이미지를 형성하는 단계를 포함한다. 유기주석 코팅은 A) 기관 표면을 유기주석 조성물의 증기와 접촉시켜 기관 표면에 침전물을 형성하고; 표면 상에 침전물을 갖는 기관을 가열하는 단계로서, 여기서 접촉 및/또는 가열 조건은 가수분해가능한 리간드 L의 가수분해를 제공하여, 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 식 $R\text{SnO}_n(\text{OH})_{3-2n}$ 을 포함하는 코팅을 형성하고, 여기서 $0 < n < 3/2$ 인, 단계; 또는 B) 기관 표면에, 주석 양이온 농도를 기준으로 측정시 약 0.0025M 내지 약 1.4M의 농도의 유기주석 조성물 및 유기 용매를 포함하는 용액을 침착하여 초기 코팅 표면을 형성하고; 초기 코팅 표면을 갖는 기관을 가열하는 단계로서, 여기서 침착 및/또는 가열 조건은 가수분해가능한 리간드 L의 가수분해를 제공하여, 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하는 $R\text{SnO}_n(\text{OH})_{3-2n}$ 을 포함하는 코팅을 형성하고, 여기서 $0 < n < 3/2$ 인, 단계에 의해 형성될 수 있다.
- [0016] 추가 양태에서, 본 발명은 유기주석 조성물을 합성하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 할라이드 하이드로카빌 화합물(R-X, 여기서 X는 할라이드 원자)을 금속 양이온 M과 회합된 SnL_3 부분을 포함하는 유기 금속 조성물과 반응시켜 알칼리 금속 주석 조성물을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 유사 알칼리 토금속(Zn, Cd 또는 Hg)이고, L은 알칼리 금속 주석 트리아미드 화합물을 생성하는 아미드 리간드이거나 알칼리 금속 주석 트리아세틸라이드 화합물을 생성하는 아세틸라이드 리간드로서, 이에 따라 모노하이드로카빌 주석 트리아미드($R\text{Sn}(\text{NR}'_2)_3$) 또는 모노하이드로카빌 주석 트리아세틸라이드($R\text{Sn}(\text{C}=\text{R}^s)_3$)를 형성하는 것이고, R^s 는 SiR''_3 또는 R' 이고, 3개의 R'' 는 독립적으로 H 또는 R' 이고, R' 는 독립적으로 1 내지 31개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 탄소-탄소 결합, 선택적인 방향족 기 및 선택적인 헤테로 원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R은 1 내지 31개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 탄소-탄소 결합, 선택적인 방향족 기 및 선택적인 헤테로 원자를 갖는 하이드로카빌 에테르 기이며, 식 $\text{Ar-O}-(\text{CR}'_2)_m-$ 으로 나타내는 방향족 에테르, 또는 식 사이클릭($\text{O}(\text{CR}'_2)_n\text{CR}'-$)으로 나타내는 고리형 에테르, 또는 식 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}-$ 로 나타내는 폴리에테르를 포함하며, 여기서 Ar은 방향족 유기 기이고, m은 1 내지 4의 정수이고, 각각의 R' 는 수소, 할로젠 또는 1 내지 6개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, n은 1 내지 8의 정수이며, R_1 , R_2 및 R_3 는 독립적으로 1 내지 19개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R_1 , R_2 , R_3 중 적어도 두 개는 에테르 부분이거나 R_1 , R_2 , R_3 중 적어도 하나는 디에테르 부분이다. 상기 방법은 본 명세서에 기술된 모든 유기주석 조성물을 생성하는 데 사용될 수 있다.
- [0017] 추가 양태에서, 본 발명은 유기주석 조성물을 합성하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 RMgX , R_2Zn , RZnNR'_2 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 알킬화제를 유기 용매를 포함하는 용액에서 $\text{Sn}(\text{NR}'_2)_4$ 와 반응시키는 단계를 포함하며, 여기서 X는 할로젠이고, R' 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R은 1 내지 31개의 탄소 원자 및 선택적인 불포화 탄소-탄소 결합, 선택적인 방향족 기 및 선택적인 헤테로원자를 갖

는 하이드로카빌 에테르 기이며, 식 $Ar-O-(CR'_2)_m$ -으로 나타내는 방향족 에테르, 또는 식 사이클릭($O(CR'_2)_nCR'$ -)으로 나타내는 고리형 에테르, 또는 식 $R1R2R3C$ -로 나타내는 폴리에테르를 포함하며, 여기서 Ar은 방향족 유기 기이고, m은 1 내지 4의 정수이고, 각각의 R'는 수소, 할로젠 또는 1 내지 6개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로 원자를 갖는 하이드로카빌기이고, n은 1 내지 8의 정수이며, R1, R2 및 R3은 독립적으로 1 내지 19개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R1, R2, R3 중 적어도 두 개는 에테르 부분이거나 R1, R2, R3 중 적어도 하나는 디에테르 부분이다. 상기 방법은 본 명세서에 기술된 모든 유기주석 조성물을 생성하는 데 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018]

도 1은 실시예 1에서 합성된 벤젠-d₆에서의 메톡시에틸주석 트리스(트리메틸실릴아세틸라이드)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 2는 벤젠-d₆에서의 메톡시에틸주석 트리스(트리메틸실릴아세틸라이드)의 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼이다.

도 3은 벤젠-d₆에서의 메톡시에틸주석 트리스(tert-부틸 옥사이드)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 4는 벤젠-d₆에서의 메톡시에틸주석 트리스(tert-부틸 옥사이드)의 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 1에서 합성된 벤젠-d₆에서의 메톡시프로필주석 트리스(트리메틸실릴아세틸라이드)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 6은 벤젠-d₆에서의 메톡시프로필주석 트리스(트리메틸실릴아세틸라이드)의 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼이다.

도 7은 벤젠-d₆에서의 테트라하이드로프로판일주석 트리스(tert-부틸 옥사이드)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 8은 벤젠-d₆에서의 테트라하이드로프로판일주석 트리스(tert-부틸 옥사이드)의 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼이다.

도 9는 실시예 1에서 합성된 벤젠-d₆에서의 메틸-tert-부틸에테르주석 트리스(트리메틸실릴아세틸라이드)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 10은 벤젠-d₆에서의 메틸-tert-부틸에테르주석 트리스(트리메틸실릴아세틸라이드)의 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼이다.

도 11은 벤젠-d₆에서의 메틸-tert-부틸에테르주석 트리스(tert-부틸 옥사이드)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 12는 벤젠-d₆에서의 메틸-tert-부틸에테르주석 트리스(tert-부틸 옥사이드)의 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼이다.

도 13은 실시예 1에서 합성된 벤젠-d₆에서의 메틸페닐에테르주석 트리스(트리메틸실릴아세틸라이드)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 14는 벤젠-d₆에서의 메틸페닐에테르주석 트리스(트리메틸실릴아세틸라이드)의 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼이다.

도 15는 벤젠-d₆에서의 메틸페닐에테르주석 트리스(tert-부틸 옥사이드)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 16은 벤젠-d₆에서의 메틸페닐에테르주석 트리스(tert-부틸 옥사이드)의 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼이다.

도 17은 실시예 1에서 합성된 벤젠-d₆에서의 디메톡시에틸주석 트리스(트리메틸실릴아세틸라이드)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 18은 벤젠-d₆에서의 디메톡시에틸주석 트리스(트리메틸실릴아세틸라이드)의 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼이다.

도 19는 140℃, 160℃ 및 180℃의 세 가지 다른 노광후 베이킹 온도를 사용하여 제조된 테트라하이드로피라닐주석 트리소(tert-부틸 옥사이드)의 필름에 대한 대비 곡선 세트이다.

도 20은 메틸옥시메틸주석 트리소(tert-부틸 옥사이드), 테트라하이드로피라닐주석 트리소(tert-부틸 옥사이드) 및 4-메틸-테트라하이드로피라닐주석 트리소(tert-부틸 옥사이드)를 사용하여 제조된 필름에 대한, 선량에 따른 상대적인 피크 면적의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] C-Sn 결합을 형성하면서 산소 원자가 있는 리간드를 갖는 유기주석 조성물은 일부 패터닝 적용에서 용해도 특성과 관련된 바람직한 패터닝 특성을 제공할 수 있다. 특히, 특정 에테르 리간드는 바람직한 전구체 용액 안정성 뿐만 아니라 베이킹된 조사되지 않은 코팅의 감수성을 제공하여 바람직한 현상 용매에 대한 용해성을 나타낼 수 있다. 이러한 특성을 제공하기 위해, 선택된 에테르 리간드는 방향족 에테르 구조 또는 알킬기를 가질 수 있으며, 여기서 에테르 산소 원자는 탄소 원자에 직접 결합되지 않으며, C-Sn 결합을 제공한다. 일부 구현예에서, 에테르 리간드는 고리형 에테르, 디에테르/폴리에테르 또는 불화 에테르일 수 있다. 향상된 현상액 용매 가용성을 기반으로 바람직한 패터닝 결과를 얻을 수 있다. 유기주석 재료는 극자외선(EUV) 방사선과 같은 적합한 방사선원에 대한 감도가 높고, 고해상도와 매끄러운 패턴을 생성할 수 있는 감광성 조성물에서 효과적인 것으로 나타났다.

[0020] 고해상도 및 고감도 포토레지스트로 유용한 방사선 민감성 유기주석 조성물은 "Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions"라는 제목의 Meyers 등의 미국 특허 제9,310,684호, 및 "Organotin oxide hydroxide patterning compositions, precursors, and patterning"라는 제목의 미국 특허 제10,228,618호 (이하, '618 특허)에 기술되어 있으며, 상기 두 문헌은 본 명세서에 참고로 포함된다. 일반적으로, 방사선 민감성 유기주석 조성물은 Sn-C 및/또는 Sn-카복실레이트 결합을 통해 Sn 원자에 결합된 유기 리간드를 포함한다. 일반적으로 유기주석 재료를 이온화 방사선(예: 극자외선, 자외선 또는 이온 빔)에 노출시키고 후속 처리하면 Sn-C 결합이 절단되고 노출된 영역 내에 Sn-O-Sn 및 Sn-OH 결합을 포함하는 축합된 금속 옥소/하이드록소 네트워크가 형성된다고 여겨진다. 이러한 결합의 농도가 증가하면 코팅 물질에 비해 더욱 축합되고 친수성인 재료가 생성되고, 따라서 조사된 영역과 조사되지 않은 영역 사이에 큰 화학적 및 현상적 대비가 발생한다. 따라서 조사 시 Sn-C 결합 분해의 효율성을 높이는 것이 바람직하다. 이론에 얽매고 싶지는 않지만, Sn-C 결합 절단 효율은 Sn-C 결합을 통해 Sn에 결합된 하이드로카빌 종의 안정성과 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, 낮은 Sn-C 결합 해리 에너지(BDE)는 유기주석 조성물의 방사선에 대한 민감도 증가와 상관관계가 있는 것으로 예상된다. 본 명세서에 기술된 일부 구현예에서, Sn-C 결합을 갖고 산소 헤테로원자를 포함하는 하이드로카빌기는 현상 중에 용해도 대비를 향상시킬 수 있는 방식으로 용해도에 영향을 미칠 수 있다.

[0021] 패터닝 조성물을 혼합하여 사용하면 전반적인 코팅 특성을 설계하는 데 추가적인 치수를 제공하는 것으로 밝혀졌다. C-Sn 결합을 갖는 산소 함유 리간드를 사용하여 합리적인 EUV 패터닝 결과를 얻었지만, 이러한 화합물의 가장 큰 가치는 다른 리간드와 혼합되어 패터닝 조성물의 코팅의 전반적인 용해도 특성을 원하는 대로 조절할 수 있다는 것이다. 비제한적인 예언적 예시에서, 본 명세서에 기술된 유기주석 산소-헤테로원자 조성물을 일반적으로 낮은 용해도의 가수분해물 및 축합물(예: MeSnL_3 , tBuSnL_3)을 형성하는 경향이 있는 다른 유기주석 종을 포함하는 조성물에 포함시키면, 혼합된 조성물 및 코팅의 전반적인 용해도가 증가하여, 입자, 스컴, 마이크로브릿징 등과 같은 결합이 낮은 코팅 및 패턴을 얻을 수 있다. 방사선 민감성 유기주석 재료는 일반적으로 이온화 방사선에 노광된 후 하이드로카빌-Sn 결합이 Sn-O 및/또는 Sn-OH 결합으로 전환되는 것을 기반으로 하며, 이를 통해 조사된 영역과 조사되지 않은 영역 사이에 화학적 대비를 제공한다. 리소그래피 패터닝을 위한 방사선 민감성 유기주석 조성물을 형성하기 위한 전구체는 일반적으로 식 $\text{R}_n\text{SnL}_{4-n}$ 으로 기술될 수 있는데, 여기서 $n = 1, 2$ 또는 3 이고, R은 Sn-C 결합을 갖는 하이드로카빌 리간드이고, L은 가수분해가능하거나 산화가능한 Sn-L 결합을 갖는 리간드이다. 상업적 구현예의 경우, n 이 약 1인 구현예에 대한 입자 관심이 있다. 반도체 리소그래피에 사용하기 위해 방사선 패턴화가능 유기주석 코팅은 일반적으로 $\text{R}_n\text{SnL}_{4-n}$ 조성을 물 및/또는 다른 산소원에 노출시켜 단량체 유기주석 종을 중합체 유기주석 옥소/하이드록소 네트워크로 전환하는 가수분해 및 축합 과정을 구동함으로써 생성할 수 있다. 일반적으로, 용액 기반 침착 또는 기상 증착을 모두 사용할 수 있다. 가수분해가능 리간드를 옥소-하이드록소 네트워크로 대체하기 위한 가수분해는 침착 중 및/또는 침착 후에 일어날 수 있다.

[0022] 본 명세서에 기술된 바와 같이, 새로운 감광성 유기주석 화합물은 유기주석 화합물의 하이드로카빌 리간드 내의 에테르 결합 구조에 하나 이상의 산소 헤테로원자를 갖는다. 특히 관심 있는 구현예에서, R 리간드의 에테르 구

조는 방향족 기 또는 알킬 기, 예를 들어 고리형 알킬 기를 갖는데, 여기서 산소 원자는 주석 원자에 결합된 탄소에 직접 결합되지 않는다. 산소 헤테로원자를 포함하는 조성물은 포토레지스트 조성물에 유용할 수 있으며, 유기 기 내에 산소 헤테로원자가 존재하면 유리한 특성이 나타나는 것으로 밝혀졌다. 나아가, 본 명세서에 기술된 산소 헤테로원자를 함유하는 유기주석 조성물은 그 자체로 포토레지스트 조성물로서 또는 혼합 조성물의 일부로서 유용할 수 있다. 본 명세서에 기술된 조성물은 C-Sn 결합을 갖는 주석에 대한 하이드로카빌 리간드 및 3개의 가수분해가능한 리간드를 포함하는 출원인의 이전 연구를 기반으로 한다. 메틸 메틸 에테르 리간드는 Edson 등의 "Methods to Produce Organotin Compositions with Convenient Ligand Providing Reactants"라는 제목의 공개된 미국 특허 출원 제2022/0064192호(이하, '192 출원)에 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다. 아래에 메틸 메틸 에테르 리간드에 대한 비교 예가 제공된다. 본 명세서에는 개선된 산소 함유 리간드를 사용한 조성물이 기술되어 있다. '192 출원의 메틸 메틸 에테르 리간드는 옥소-하이드록소 코팅으로 가수분해 후 주석 복합체를 생성하는데, 이는 특히 코팅을 낮은 온도 내지 중간 온도에서 가열한 후에, 예를 들어 도포 후 베이킹 또는 노광 후 베이킹 중에 극성 용매에 대한 제한된 용해도를 가진다. 본 명세서에는 극성 용매에서의 용해도를 향상시키기 위해 대안적인 산소 함유 리간드가 기술된다.

[0023] 패터닝 과정은 패턴화가능 코팅의 옥소-하이드록소 매트릭스 내 주석(Sn) 원자에 결합된 하이드로카빌 리간드(R)의 방사선 구동 절단에 의존한다. 방사선 흡수에 따라, 방사선에서 나온 상당한 에너지는 탄소-주석 결합을 끊는 데 사용할 수 있으며, 이어서 R-기가 원자 또는 기를 끌어내어 단편화된 R을 안정화시켜 예를 들어 RH 또는 ROH를 형성하며, 이는 휘발성이어서 생성된 화합물이 코팅을 떠날 수 있다. 이에 따라 Sn 원자는 -OH 또는 -O 결합과 같은 리간드를 잡을 수 있다. 이와 같이, 조사된 코팅은 유기 화학종이 더 적어지고 축합된 옥소-하이드록소 네트워크가 많아진다. 이 과정은 단편화된 R 기반 화학종이 Sn과 재결합하기 전에 코팅 밖으로 이동할 수 있다고 가정하며, 이러한 처리의 효율성은 더 낮은 방사선량에서도 패터닝을 용이하게 할 수 있다.

[0024] R 기반 이탈기의 탈출 효율성은 R-기의 화학적 성질 및 코팅을 형성하는 처리에 기초할 수 있으며, 이는 밀도 뿐만 아니라 R 기반 화학종의 탈출을 용이하게 할 수 있는 조사 후 처리 과정에도 영향을 미칠 수 있다. R 기반 화학종의 탈출은 분광 기법을 사용하여 추적할 수 있다. 특히, 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)은 스펙트럼의 강도 측정과 함께 사용되어 유기 기의 남아 있는 정도를 정량화하는 데 사용될 수 있다. 알려진 하이드로카빌 진동의 진동 주파수를 사용하여 FTIR 측정을 조정할 수 있으며, 이에 따라 다양한 공정 조건에서 코팅의 유기물 함량을 모니터링할 수 있다.

[0025] 방사선 흡수에서 R 기반 화학종을 직접 제거하는 것을 방사선 분해라고 하며, 특정 방사선량에 대한 방사선 분해의 효능은 기관의 조사된 부분에 초점을 맞춘 측정을 통해 조사 후 FTIR로 평가할 수 있다. 방사선 조사 후, 이미지 현상 전에 수행하는 노광 후 베이킹을 사용하면 R 기반 화학종의 탈출을 향상시킬 수 있다. PEB(노광 후 베이킹)에 대한 자세한 내용은 아래에 설명되어 있다. PEB 공정은 방사선 유도된 열분해 거동을 초래할 수 있는데, 이때 코팅의 조사된 영역에 남아 있는 R 기반 화학종의 방출이 향상될 수 있으며, 일반적으로 PEB에 사용되는 일반적인 조건에서는 열분해만으로는 코팅으로부터 R 기반 화학종을 제거하는 데 효과적이지 않다. 다시 말해, 조사되지 않은 코팅은 일반적으로 조사 없는 PEB의 결과에 따라 유기 화학종이 덜 고갈된다. 그럼에도 불구하고, 방사선 유도 열분해는 조사된 코팅에서 유기 화학종의 고갈을 상당히 증가시키는 데 기여할 수 있으며, 이는 코팅을 처리하는 데 필요한 선량 요구를 줄일 수 있다.

[0026] 일반적으로, 방사선 패턴화가능 코팅 물질의 특성은 처리의 여러 단계에서 평가할 수 있다. 예를 들어, 리간드의 조성은 전구체 용액의 안정성과 저장 수명에 영향을 미친다. 아래에 기술된 바와 같이, 전구체 용액은 용매 및 물 수준의 제어에도 영향을 받는다. 출원인은 전구체 용액 안정성을 개선하고 상업적으로 재현 가능한 전구체 안정성을 갖도록 물 수준을 제어하는 데 있어 상당한 진전을 이루었다. Jiang 등의 "Stable Solutions of Monoalkyl Tin Alkoxide and Their Hydrolysis and Condensation Products"라는 제목의 미국 특허 제 11,300,876호를 참조하며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다. 그 다음 전구체 용액을 사용하여 패턴가능한 코팅을 기관에 침착시킨다. 침착된 상태의 코팅을 가열하면 용매를 제거하는 데 도움이 될 수 있다. 일반적으로, 가수분해가능한 리간드는 침착 및/또는 용매 제거 중에 제거되고, 코팅 내 네트워크의 옥소-하이드록소 리간드로 대체된다. 주변 물이나 공급된 물, 즉 수증기는 리간드의 가수분해에 영향을 줄 수 있다. 전구체 용액의 특성은 생성되는 코팅의 특성에 영향을 미친다. 마찬가지로, 서로 다른 R 기를 갖는 전구체의 혼합물은 공정 조건의 균형을 맞추는 데 유익할 수 있다.

[0027] 다른 구현예에서, 하이드로카빌 리간드가 산소 헤테로원자로 치환된 유기주석 화합물을 포함하는 코팅의 열 안정성은 산소 함유 리간드가 없는 유사한 조성물에 비해 향상될 수 있다. 일반적으로, 유기주석 화합물은 충분히 높은 온도로 가열하면 분해되는데, 여기서 Sn-C 결합이 절단되고 하이드로카빌이 매트릭스로부터 유리되어 대부

분 무기성인 Sn 코팅 조성물이 생성된다. 예를 들어, 하이드로카빌 리간드는 코팅으로부터 유리되어 코팅 조성물의 산화물/수산화물 특성(예: Sn-O 및/또는 Sn-OH 결합의 양 증가)이 증가할 수 있다. 물론, 코팅의 정확한 화학 성분은 주위 대기 조성 및 하이드로카빌 리간드의 정체성과 같은 여러 요인에 따라 달라질 수 있다. 유기 주석 조성물에 대한 대기 중에 존재하는 다양한 가스의 효과를 설명하는 몇 가지 예는 Telecky 등의 "Process Environment for Inorganic Resist Patterning"라는 제목의 공개된 미국 특허 출원 제2021/0271170호에 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0028] 또한, 하이드로카빌 리간드 내의 산소 헤테로원자는 선택된 용매에 대한 용해도 및 용액 안정성을 상당히 개선할 수 있으며, 이는 유기주석 조성물의 저장 수명을 치환되지 않은 유기 주석 조성물에 비해 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 하이드로카빌기 내의 산소 헤테로원자는 유기주석 옥소/하이드록소(즉, 가수분해된) 조성물의 극성, 수소 결합 특성 및/또는 친수성을 증가시킬 수 있으며, 따라서 적합한 용매에 대한 화학종의 용해도를 향상시킬 수 있다. 유기주석 용액을 통상적으로 가공하고 취급하는 경우 주변의 물을 흡수하거나 수분에 노출될 수 있고, 이는 유기주석 화학종의 가수분해로 이어질 수 있다. 포토레지스트 용액 내의 가수분해된 유기주석 화학종은 반응하여 클러스터 및 더 큰 화학종을 형성하고, 이것이 추가로 올리고머화/중합되어 용액 내에서 불용성 입자를 형성할 수 있으며, 이러한 불용성 입자는 침착 시 코팅된 웨이퍼 내에 결합으로 나타날 수 있다. 본 명세서에 기술된 조성물은 가수분해된 화학종의 용해도를 증가시키고, 그로 인해 불용성 입자의 수 및 형성된 코팅 웨이퍼 결합의 수를 줄일 수 있다. 이러한 개선 사항을 평가하는 또 다른 방법은 임계 치수와 관련된 선량 대 크기 (dose-to-size) 측정을 평가하는 것이다. 필름의 노출되지 않은 영역의 극성 용매에서의 용해도가 증가하면 패턴 가장자리 근처의 물질과 같은 노출되지 않은 물질 및 약간 노출된 물질을 더 완벽하게 제거할 수 있다. 또한 노출되지 않았거나 약간 노출된 레지스트 물질의 용해도가 증가하면 피처 간의 스킴 및 잔류물이 줄어들 수 있다. 따라서, 패턴 경계 근처의 중간 조성물의 용해도를 높이고 조사된 물질의 잠재적 불균일성을 제거함으로써 원하는 피처 크기를 얻기 위한 방사선량을 줄일 수 있다. 바람직한 에테르 리간드를 함유한 패턴링 조성물은 조사된 물질로부터 절단된 유기 화학종을 제거하는 방사선 유도 열분해를 개선하는 것으로 관찰되었다.

[0029] 더 극성인 용매에 대한 용해성을 부여하는 것과 관련하여, 고리형 에테르, 방향족 에테르, 불소에테르 및 폴리 에테르는 주석 패턴링 조성물에 대한 바람직한 리간드를 제공할 수 있다. 특히, 고리형 에테르는 예를 들어 $[-CR(CR_2)_nO]$, $n = 2-7$ 또는 $-(CR_2)_n-[CR(CR_2)_mO]$ 와 같은 화학식을 가질 수 있으며, $[]$ 는 $n = 1-10$, $m = 2-7$ 의 고리형 구조를 나타내며, R은 수소이거나 1 내지 6개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌기이고, R^0 는 결합이거나 1 내지 5개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 선형 또는 분지형 하이드로카빌기이다. 첫 번째 화학식에서, 고리형 에테르는 주석 원자에 직접 결합되고, 두 번째 화학식에서 고리형 에테르는 주석 원자로부터 떨어져 있다. 두 화학식은 $[RR^0C(CR_2)_mO]$ 로서 조합될 수 있으며, 여기서 R^0 는 결합이거나 1 내지 5개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 선형 또는 분지형 하이드로카빌기이고, R^0 가 결합일 때 고리형 에테르는 Sn 원자에 직접 결합된다. 고리형 폴리에테르는 CR_2 가 -O-로 대체된 구조를 가지고 있으며, 고리형 에테르는 여러 개의 독립적이거나 겹치는 고리를 갖는 다환식 화합물일 수도 있다. 일부 다환 에테르에서는 두 개의 R 기가 결합하여 고리 구조를 형성한다.

[0030] 방향족 에테르는 에테르에 펜던트된 방향족 기를 가지며, 예를 들어, $-(CR_2)_nO-(CR_2)_mCR_3$ 를 가지며, 여기서 $n=1-10$, $m=0-9$ 이고, R은 수소이거나 선택적으로 헤테로원자로 치환된 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기이고, 하나 이상의 H 원자는 방향족기인 -Ar로 치환되고, Ar은 $-C_6H_5$, $-C_5NH_4$, $-C_{10}H_7$, $-CH_2C_6H_5$, $-C_6H_4C_6H_5$ 등이 될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 방향족 기는 식 $-(CH_2)_nO-Ar$ 로 에테르 산소에 직접 결합될 수 있으며, $-CH_2OC_6H_5$ 가 예시된다. 선형(비고리형) 폴리에테르의 경우, 상기에서 언급한 바와 같이 Sn 원자에 결합된 탄소로부터 에테르 산소를 떨어뜨리는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 리간드는 식 $-CR^1R^2R^3$ 으로 나타낼 수 있는데, 여기서 R^1 , R^2 , R^3 은 독립적으로 H(세 개의 R 기 중 두 개 이하)이거나 $-CR^4R^5R^6$ 으로 나타내며, 여기서 R^4 , R^5 , R^6 은 독립적으로 H(세 개의 R 기 중 두 개 이하)이거나 하이드로카빌기이고, R^4 , R^5 , R^6 중 적어도 하나는 에테르기를 갖고, 하이드로카빌기는 일반적으로 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다. 따라서, $-CR^1R^2R^3$ 에는 두 개 이상의 에테르기를 갖는 기 및 분지형 구조가 포함된다. 적합한 폴리에테르는 선형, 분지형 및/또는 고리형일 수 있다. 폴리에테르 리간드는 예를 들어 $-CH_2OCH_2OCH_2$, $-CH_2CH(OCH_3)_2$, -사이클릭($CHCH_2OCH_2CH_2O$) 등을 포함할 수 있다. 이 문단의 어떠한 화학식에서도, 모든 H 원자는 할로겐 원자(F, Cl, Br 또는 I) 또는 하이드록실, 아미노, 시아노,

티오, 실릴, 에테르, 케토, 에스테르 또는 이들의 조합과 같은 다른 헤테로원자 기반 기로 치환될 수 있다.

[0031] 추가 구현예에서, 바람직한 리간드는 할로젠과 에테르 결합을 포함하여 목표 용해도, 가능하게는 향상된 방사선 흡수 및 바람직한 결합 특성을 제공할 수 있다. 식 $R^1OR^0C(R^2R^3)$ -으로 나타내는 할로젠화 에테르의 구현예이며, 여기서 R^0 는 결합이거나 1 내지 5개의 탄소 원자와 선택적인 헤테로원자를 갖는 선형 또는 분지형 하이드로카빌 기이고, R^1 은 1 내지 10개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌 기이고, R^2 및 R^3 은 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 1 내지 7개의 탄소 원자와 선택적인 불포화 결합 및/또는 선택적인 헤테로원자를 갖는 하이드로카빌 기이고, 여기서 R^1 , R^2 , R^3 중 적어도 하나는 할로젠 원자를 갖는다.

[0032] 방사선 민감성 코팅을 형성하는 혼합 조성물의 구성 요소로서, 방사선 감도, 현상 효율, 결합 감소 및 패턴 특성을 조절하여 원하는 패터닝 성능을 달성할 수 있다. 이전 문단에서 기술한 바와 같이 산소 함유 리간드가 포함된 조성물을 방사선 민감성 코팅을 형성하는 데 사용되는 혼합 전구체 조성물에 포함시키면 현상액 효율과 해당 결합 감소에 영향을 미치는 데 바람직할 수 있다. 일부 구현예에서, 전구체 용액은 전구체 화합물의 혼합물을 포함할 수 있으며, 여기서 C-Sn 결합을 갖는 리간드에 에테르 기를 갖는 바람직한 전구체 성분은 에테르 기반 전구체의 약 2몰 퍼센트(mol%) 내지 약 95몰% 비율로 존재한다. 이러한 광범위한 전구체 혼합물에는, 에테르 기반 리간드를 갖는 전구체의 약 4몰% 내지 약 50몰%, 추가 구현예에서는 약 5몰% 내지 약 40몰%의 소량의 에테르 기반 리간드를 갖는 바람직한 혼합물 뿐만 아니라, 약 55몰% 내지 약 90몰%, 추가 구현예에서는 약 70몰% 내지 약 85몰%의 다량의 에테르 기반 리간드를 갖는 대안적인 혼합물이 있을 수 있다. 당업자라면 상기에 명시된 범위 내에서 산소 함유 리간드를 포함하는 전구체 비율의 추가 범위가 고려되고 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다.

[0033] 하이드로카빌 사슬 내의 에테르 기 내 산소-헤테로원자를 갖는 유기주석 조성물의 필름 형성 능력은 또한 치환되지 않은 전구체 조성물을 사용한 필름 형성 능력보다 향상될 수도 있다. 산소 헤테로원자는 유기주석 옥소/하이드록소 코팅 내의 화학종들 사이의 분자간 결합을 강화할 수 있는 수소 결합 부위를 제공할 수 있으며, 치환되지 않은 조성물에 비해 필름 균질성을 증가시킬 수 있다. 일반적으로 균질성이 증가하면 패터닝 결함이 적어지는 것과 관련 있으므로, 시각적 관찰과 패터닝 결함을 평가하여 코팅 균일성을 평가할 수 있다.

[0034] 유기주석 조성물의 하이드로카빌 리간드의 정체성은 코팅 형성 후 부분적으로 및/또는 완전히 가수분해된 유기주석 화학종의 용해도에 중요한 역할을 할 수도 있다. $RnSnL_3$ 의 가수분해는, R 기의 정체성에 따라 현저하게 다른 용해도를 보일 수 있는 공지의 타원형 모양의 12량체 $(RSn)_{12}O_{14}(OH)_8$ 클러스터를 형성할 수 있다. 예를 들어, R = tert-부틸(-C(CH₃)₃)인 경우, 생성된 도데카머는 일반적으로 낮은 용해도를 보이지만, R = n-부틸(-CH₂)₃CH₃)인 경우, 생성된 도데카머는 훨씬 더 잘 용해될 수 있다. 본 명세서에 기술된 에테르 기를 갖는 유기주석 조성물의 경우, 클러스터 형성에 민감하든 그렇지 않든, 부분적으로 또는 완전히 가수분해된 생성물의 용해도는 하이드로카빌 리간드 내에 산소 원자가 존재하기 때문에 향상될 수 있다.

[0035] 일부 구현예에서, 스킵 및 마이크로브릿지와 같은 패턴 결합도 치환되지 않은 유기주석 조성물에 비해 현재 공개된 조성물에서 감소될 수 있다. 이론에 얽매이지 않는다면, 패턴 결합은 패턴의 공간/어두운 영역(즉, 직접 조사되도록 의도하지 않은 영역)에서 의도치 않게 방사선 노출로 인해 형성될 수 있으며, 이는 Sn-C 결합을 절단하고 의도치 않은 영역에 약하게 중합된 $RSn-O-Sn$ 종을 형성할 수 있다. 이러한 약하게 중합된 종은 완전히 노출되지 않은 것으로 생각되며, 즉, Sn-C 결합의 작은 부분만 절단되었지만 그럼에도 불구하고 현상액에 대한 용해도가 낮을 수 있으며 현상 후에도 남아있어 패턴에 결합이 나타날 수 있다. 본 명세서에 기술된 조성물은 높은 용해도를 갖는 약하게 중합된 물질을 생성하므로 패턴 결합의 양이 감소될 수 있다.

[0036] 본 명세서에 기술된 조성물은 방사선 패턴화가능 코팅을 형성하기 위한 전구체로 유용할 뿐만 아니라, 이러한 전구체를 다른 유용한 조성물, 예를 들어 다양한 가수분해가능한 리간드를 갖는 조성물 또는 Sn-O-Sn 결합을 갖는 클러스터형 조성물로 전환하는 데에도 유용하다. 상기한 바와 같이, 유기주석 재료의 방사선 민감성은 Sn-C 결합의 특성에 따라 발생하므로 일반적으로 전구체에서 코팅으로 가공하는 동안 Sn-C 결합이 그대로 유지되는 것이 바람직하다. 관련 구현예에 대해, 가수분해가능한 리간드는 광감도에 거의 영향을 미치지 않으며(즉, 이들은 방사선 패턴화가능 코팅을 실질적으로 구성하지 않음), 일반적으로 추가 정제, 침착 방식, 안정성, 취급 등과 같은 원하는 가공을 위해 선택되지만, 가수분해가능한 리간드는 특정 구조 및 밀도와 관련하여 가수분해된 코팅의 특성에 영향을 미칠 수 있다. 일반적으로, 가수분해가능한 리간드는 원하는 경우 광패터닝 전에 가수분

해되어 옥소 및/또는 하이드록소 리간드를 제공할 수 있다. 적합한 가수분해가능한 리간드의 일부 예로는 $-NR'_2$, $-OR'$, $-CCR'_3$ 및 $-CC(SiR'_3)$ (여기서 R' 는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기임), 예를 들어 $-NMe_2$, $-NEt_2$, $-OiPr$, $-OtBu$, $-OtAmyl$, $-CC(C_6H_5)$ ["PhAc"], $-CC(Si(CH_3)_3)$ ["TMSA"] 등이다. 출원인의 현재 시판 제품은 $-OR'$ 구조를 갖는 가수분해가능한 리간드를 기반으로 한다.

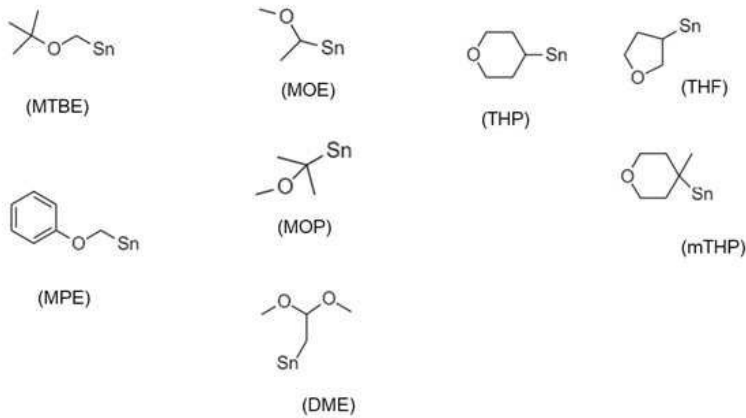
[0037] 방사선 패터닝가능 코팅을 형성하는 일 구현예에서, $RnSnL_3$ 의 R 리간드에 산소 헤테로원자를 포함하는 유기주석 조성물을 용매에 용해시키고, 선택적으로 수증기의 존재 하에 기판에 직접 코팅하여 코팅을 생성한 다음, 추가적으로 또는 대안적으로 수증기가 존재하는 상태에서 추가로 베이킹하여 방사선 패터닝가능 유기주석 옥소/하이드록소 코팅을 형성할 수 있다. 수증기가 코팅 침착 중에 및/또는 패터닝 전 베이킹 단계 중에 존재할 수 있어 원위치 가수분해를 수행하여 방사선 패터닝가능 유기주석 옥소/하이드록소 코팅을 생성할 수 있다. $n = 0, 1$ 또는 2인 다수의 R_nSnL_{4-n} 화합물(예: SnL_4 , $RnSnL_3$ 및 $R'SnL_3$, 여기서 R과 R'는 동일하거나 상이하고 L, L' 및 L"는 동일하거나 상이함)을 적합한 용매에서 혼합하면 해당 R_nSn 조성을 갖는 유기주석 옥소/하이드록소 필름을 쉽게 침착할 수 있다.

[0038] 또 다른 구현예에서, 이전 문단에서 설명한 바와 같이, 많은 분자 R_nSnL_{4-n} 화합물의 비교적 높은 증기압과 반응성을 통해, 방사선 패터닝가능 유기주석 옥소/하이드록소 코팅을 침착하기 위한 증기 증착 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 가능한 기상 증착 방법에는 물리적 기상 증착(PVD), 화학적 기상 증착(CVD), 원자층 증착(ALD) 또는 이들의 변형이 포함된다. 예를 들어, 하나 이상의 기체 R_nSnL_{4-n} 화합물을 반응 챔버에 도입하여 기체 상태의 또는 기판 표면 상의 H_2O 또는 이와 관련된 분해 생성물과 같은 공-전구체와 반응시켜 방사선 민감성 유기주석 산화물 수산화물 코팅을 생성할 수 있다. 일반적으로, 가수분해가능한 화합물이 표면에 침착된 후 가수분해 반응이 일어나는 경우, 이 공정은 원위치 가수분해를 수반한 PVD 증착으로 간주될 수 있지만, 가수분해가 연속 침착 공정 중에 발생하는 경우에는 CVD 공정으로 간주될 수 있다. 마찬가지로, 가수분해가능한 전구체가 기판 표면에 순차적으로 흡착, 화학 흡착 또는 분해되고, 잔류 필름이 여러 번의 증착/반응 사이클을 거쳐 제2 반응성 전구체와 반응하여 해당 유기주석 산화물 수산화물을 침착시키는 경우에는 ALD 공정으로 간주될 수 있다. 기상 증착법의 장점으로는 레지스트 필름 결함 밀도 감소, 두께 및 조성 균일성 향상, 기판 지형의 등각 및 측벽 코팅 등이 있다.

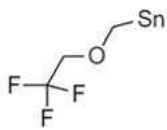
[0039] 산소 헤테로원자를 갖는 유기주석 조성물

[0040] 산소 헤테로원자를 갖는 방사선 민감성 유기주석 조성물에 대한 전구체는 식 $R^1-O-R^2SnL_3$ 으로 나타낼 수 있으며, 여기서 R^1 은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖고 추가로 임의로 O, F, I, Si, Sn, Te 및/또는 Sb로 치환되는 직쇄, 방향족, 고리형, 분지형 또는 불포화 하이드로카빌 리간드 중에서 선택되고, R^2 는 Sn-C 결합과 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 리간드이고, L은 가수분해가능한 리간드이다. 일부 구현예에서, R^1 또는 R^2 부분은 하나 이상의 에테르를 갖는 선형, 분지형 또는 고리형 기를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, R^2 는 분지형 탄소 원자, 즉 1개 이하의 C-H 결합을 갖는 탄소 원자를 포함한다. 추가 구현예에서, R^1 및 R^2 는 하나 이상의 O 원자가 고리형 에테르의 일부가 되도록 고리 구조를 형성하고 R^1-O-R^2 는 동등하게 사이클릭($-CH[(CH_2)_{n;o}O(CH_2)_{m;o}]_o$)으로 작성될 수 있으며, 여기서 $\Sigma_o(n;o+m;o+1)+2$ 는 고리의 크기이고, $n+m \geq 1$ 이고 $o \geq 1$ 이며, 여기서 m 및 n은 o의 값에 따라 달라질 수 있다. 고리형 에테르가 존재하는 구현예에서, 알킬 부분은 고리형 에테르와 Sn 원자 사이에 존재할 수 있으며 식 $(-R^1[(CH_2)_{n;o}O(CH_2)_{m;o}]_o)$ 으로 나타낼 수 있는데, 여기서 R^1 은 Sn-C 결합과 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 리간드이다. 바람직한 에테르 리간드의 종류는 본 명세서 전체에 걸쳐 자세히 설명되어 있으며, 이 특정 논의를 직접적으로 보완한다.

[0041] R^1-O-R^2Sn 식으로 나타내는 구조의 일부 구체적인 예는 아래와 같다.



[0042]



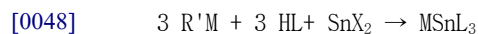
[0043]

[0044] 본 명세서에 개시된 산소-헤테로원자 유기주석 조성물의 합성은 출원인이 이전에 기술한 방법에 의해, 예를 들어 Edson 등의 "Monoalkyl Tin Compounds With Low Polyalkyl Contamination, Their Compositions And Methods" 제목의 공개된 미국 특허 출원 제2019-0315781호 및 상기 언급된 '192 출원에 기술한 방법에 의해 합성될 수 있으며, 상기 두 문헌은 본 명세서에 참조로 포함된다. 합성 기술의 선택은 다양한 경로를 통해 얻어진 순도, 수율, 절차의 편의성, 및 편리한 출발 물질의 가용성과 같은 실용적인 측면을 기반으로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 모노알킬주석 트리알킬아미드의 일반 합성에 대한 바람직한 결과가 얻어졌는데, 여기서 알킬 화제는 그리냐르 시약, 디오르가노아연 시약 또는 모노-오르가노아연 아미드일 수 있다. 이러한 합성을 통해 폴리알킬 오염 물질이 낮은 모노알킬 주석 트리알킬아미드를 직접 생성할 수 있으며, 이러한 낮은 폴리알킬 오염 물질은 레지스트 형성에 사용되거나 추가 정제를 통해 오염 물질 수준을 더욱 낮출 수 있다. 출원인이 개발한 또 다른 방법에서, 알킬화제는 알칼리, 알칼리성 및/또는 유사 알칼리성 금속 이온과 착화된 주석 조성물과 반응하는 알킬 할라이드이다. 달리 명시되지 않는 한, 합성 과정 및 조성물의 보관은 글러브 박스, 밀폐 시스템, 밀폐 용기 등과 같이 주변 대기로부터 분리된 상태에서 수행된다.

[0045] 일부 구현예에서, 그리냐르 유형 반응을 사용하여 원하는 $R^1-O-R^2SnL_3$ 화합물을 합성할 수 있다. $R^1-O-R^2SnL_3$ 를 형성하는 일반적인 그리냐르 반응은 다음 반응으로 표현될 수 있다:



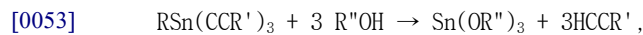
[0047] 일부 구현예에서, 산화적 스타닐화 반응은 원하는 $R^1-O-R^2SnL_3$ 화합물을 생성하는 바람직한 경로가 될 수 있으며, 이는 상기 인용된 '192 출원에서 자세히 설명되어 있다. 일반적인 산화적 스타닐화 반응에서, 주석 디할라이드(예: $SnCl_2$)는 먼저 유기알칼리(R^1M , 예: R^1Li) 화합물과 반응하여 알칼리 금속 주석 아미드 또는 알칼리 금속 주석 아세틸라이드를 형성한 다음, 이를 주석 원자에 부착하려는 R 기를 포함하는 유기할라이드와 반응시킨다. 합성은 다음과 같은 반응으로 표현될 수 있다:



[0050] 상기 반응에서, 유기주석 $RSnL_3$ 생성물은 일반적으로 가수분해가능한 리간드 L로서 아미드 또는 아세틸라이드를 포함한다. 일부 구현예에서, 가수분해가능한 리간드 L은 아미드, 예를 들어 $-NMe_2$, $-NEt_2$, $-N^iPr_2$ 등이다. 아미드는 높은 증기압과 반응성으로 인해 유기주석 산화물 수산화물 코팅의 기상 처리를 위한 가수분해가능한 리간

드로 특히 적합할 수 있으며, 해당 유기주석 알콕사이드로 전환하는 데에도 적합하다. 일부 구현예에서, 가수분해가능한 리간드는 아세틸라이드이다. 유기주석 아세틸라이드 ($\text{RSn}(\text{CCR}')_3$)는 해당 유기주석 알콕사이드를 제조하기 위한 전구체로 특히 적합할 수 있으며, 특히 유용한 R' 기는 트리알킬실릴, 예를 들어 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ["TMSA"], $-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, ["TESA"], 및 페닐 ("PhAc")이다. 일반적으로, 유기주석 아세틸라이드를 해당 유기주석 알콕사이드로 효율적으로 전환하는 것은 알코올, R 및 R' 기의 정체성에 따라 달라지며 일상적인 실험을 통해 얻을 수 있다.

[0051] 일부 구현예에서, 방사선 패턴화가능 전구체 조성물에 대한 가수분해가능한 리간드는 알콕사이드이다. 알콕사이드는 저장 안정성, 가수분해에 대한 감수성, 및 비교적 온화한 가수분해 생성물, 예를 들어 알코올, 및 증기 증착을 위한 증기압의 이유로 용액 처리 또는 증기 처리를 위한 산화물 수산화물 코팅 처리용 가수분해가능한 리간드로 특히 적합할 수 있다. 유기주석 아미드와 아세틸라이드를 유기주석 알콕사이드로 전환하는 것은 일반적으로 다음 반응에 의해 기술되는 바와 같이 알코올 분해를 통해 달성될 수 있다:



[0054] 여기서 R' 및 R''는 동일하거나 상이하며 일반적으로 탄소 원자 수가 ≤ 0 인 알킬 기이다. 특히 적합한 R' 및 R'' 기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸(아밀), 페닐이며, 해당되는 경우 tert-아밀과 같은 각각의 이성질체이다.

[0055] 일단 $\text{R}^1-\text{O}-\text{R}^2\text{SnL}_3$ 화합물이 생성되면 증류와 같은 적절한 수단을 통해 추가로 정제하여 적당히 순수한 조성물을 얻을 수 있다. 정제는 화합물의 특성에 따라 달라지지만, 일반적으로 원하는 생성물과 부산물, 및 잠재적으로 미반응 시약을 분리하는 과정을 포함한다. 정제는 또한 건조 또는 진공에의 노출을 통해 생성물 혼합물에서 용매를 포함한 모든 휘발성 화합물을 제거하는 과정을 포함할 수도 있다. 증기압이 높은 생성물의 경우 진공 증류를 통해 생성물을 정제하는 것이 바람직할 수 있으며, 필요한 경우 고순도를 달성하도록 설계된 분별 증류를 사용할 수도 있다. Clark 등의 "Monoalkyl Tin Trialkoxides and/or Monoalkyl Tin Triamides With Low Metal Contamination and/or Particulate Contamination and Corresponding Methods"라는 제목의 공개된 미국 특허 출원 제2020/0241413호(이하 '413 출원)를 참조하며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0056] 정제 여부와 관계없이 생성물은, 반응하여 유기주석 트리알콕사이드와 같은 유도체를 형성할 수 있으며, 이는 상기에 언급된 기술과 해당 분야에 알려진 다른 수단을 통해 추가로 정제할 수 있다. 트리알콕사이드 조성물을 제조한 후, 원하는 경우 조성물을 추가로 정제할 수 있다. 일부 구현예에서는 Edson 등의 "Monoalkyl tin compounds with low polyalkyl contamination, their compositions and methods"라는 제목의 미국 특허 제 10,787,466호에서 기술한 바와 같이 분별 증류 방법을 사용할 수 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0057] 순도는 Sn 이외의 금속이나 원치 않는 부산물 등 원치 않는 불순물의 존재 여부를 통해 평가할 수 있다. 비-Sn 미량 금속과 같은 소량의 불순물로 인해 나노스케일 특성이 영향을 받을 수 있는 반도체 적용의 경우, 유기주석 화합물은 고순도를 갖는 것이 바람직하다. 금속 순도는 일반적으로 질량 분석 기술, 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS) 및 유사한 기법 등 당업계에 알려진 모든 적절한 수단을 통해 평가할 수 있다. 일부 구현예에서, $\text{R}^1-\text{O}-\text{R}^2\text{SnL}_3$ 화합물은 약 99.99% 보다 큰 금속 순도(< 100 ppm 비-Sn 금속), 다른 구현예에서 약 99.999% 보다 큰 금속 순도(< 10 ppm 비-Sn 금속), 추가 구현예에서 약 99.9999% 보다 큰 금속 순도 (< 1 ppm 비-Sn 금속), 추가 구현예에서 약 99.99999% 보다 큰 금속 순도(< 0.1 ppm 비-Sn 금속)를 가질 수 있다. 일부 적용에서는 유기주석 화합물이 질량 기준으로 다른 Sn 화합물(즉, 불순물)에 비해 높은 순도를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 일부 경우에는 유기주석 화합물의 합성으로 인해 부산물 불순물이 발생할 수 있다. 일부 경우, 유기주석 화합물의 합성은 주석 함유 반응 생성물(예: 대부분이 목적하는 모노알킬주석 화합물이고 생성물에 소량의 디알킬주석 및/또는 무기 주석 불순물이 존재하는 경우)의 혼합물을 생성할 수 있으며, 단일상 모노알킬주석의 분리 및 정제가 어려울 수 있다. 핵자기 공명(NMR) 및 가스크로마토그래피 질량 분석법(GC-MS) 기술은 본 명세서에 개시된 산소-히테로원자 유기주석 조성물과 같은 유기주석 화합물의 순도를 분석하는 데 유용할 수 있다. 일부 구현예에서, $\text{R}^1-\text{O}-\text{R}^2\text{SnL}_3$ 화합물은 질량 기준으로 적어도 약 90%의 순도를 가질 수 있고, 다른 구현예에서는 질량 기준으로 적어도 약 95%의 순도를 가질 수 있으며, 추가 구현예에서는 질량 기준으로 적어도 약 99%의 순도를 가질 수 있고, 다른 구현예에서는 질량 기준으로 적어도 약 99.9%의 순도를 가질 수 있다.

- [0058] 용액 조성물
- [0059] 본 명세서에 기술된 유기주석 화합물은 반도체 리소그래피 응용 분야에서 사용되는 방사선 패턴화가능 코팅을 형성하기 위한 전구체로 유용할 수 있다. EUV 파장에서 높은 흡수율과 높은 에칭 저항성 덕분에, 유기주석 화합물은 EUV 리소그래피를 사용하여 고해상도 패턴링을 가능하게 하는 매끄럽고 균일하며 밀도가 높은 코팅을 생성하는 데 바람직할 수 있다. 일부 구현예에서, 본 명세서에 기술된 유기주석 화합물은 용매에 용해되어 유기주석 포토레지스트 용액을 형성하여 방사선 패턴화가능 코팅에 대한 용액 침착을 가능하게 할 수 있다.
- [0060] 적합한 용매로는 유기주석 감광성 조성물이 적절히 용해될 수 있는 용매가 포함되지만, 용매는 추가적으로 가연성, 점도, 독성 또는 휘발성과 같은 물리적 특성을 기반으로 사용될 처리 방식에 따라 선택할 수도 있다. 적절한 용매를 선택하기 위한 추가 고려 사항으로는 부분적으로 또는 완전히 가수분해된 유기주석 종과의 잠재적인 상호 작용, 예를 들어 원치 않는 입자 형성 및 응집 완화 등을 포함한다. 일부 구현예에서, 이론에 의해 제한되고 싶지는 않지만, 1차 알코올은 가수분해를 방해하는 능력으로 인해 용매 조성물에서 유익할 수 있으며, 또한 유기주석 가수분해물 및 축합 생성물과 더 잘 상호 작용하고 이를 용해시킬 수 있다. 적합한 용매를 선택할 때 고려해야 할 사항으로는 비용 및 다른 가공 물질과의 잠재적인 상호 작용일 수 있다. 적합한 용매의 몇 가지 예로는 알코올(예: 4-메틸-2-펜탄올, 1-부탄올, 사이클로헥산올, n-프로판올, 이소-프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올, 2-이소프로폭시에탄올), 에스테르(예: 에틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸 락테이트), 에테르(예: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르), 케톤(예: 2-헥타논, 시클로헥타논, 시클로헥사논, 1-부타논, 4-메틸-2-펜타논), 이들의 혼합물 등을 포함한다. 당업자라면 명시적으로 나열되지 않은 다른 적합한 용매도 가능하다는 것을 이해할 것이다.
- [0061] 유기주석 용액의 조성은 주석 이온의 몰 농도를 기준으로 편리하게 지정할 수 있다. 일반적으로, 유기주석 용액은 일반적으로 약 0.0025M 내지 약 1.4M의 주석 양이온을 포함하고, 일부 구현예에서는 약 0.004M 내지 약 1M, 추가 구현예에서는 약 0.005M 내지 약 0.75M, 일부 구현예에서는 약 0.01M 내지 약 1M, 추가 구현예에서는 약 0.01M 내지 약 0.5M의 주석 양이온을 포함한다. 당업자라면 상기에 명시된 범위 내에서 추가적인 농도 범위 및 값이 고려되고 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다.
- [0062] 일부 구현예에서, 산소-헤테로원자-에테르 유기주석 조성물은 하나 이상의 다른 모노알킬 주석 화합물 및/또는 다른 유기주석 조성물, 예를 들어 R_nSnL_{4-n} 및 이의 가수분해물과 혼합된 용액으로 존재할 수 있으며, 여기서 n은 0, 1 또는 2이고, R은 상기 정의된 R^1-O-R^2 와 동일한 전체 구조를 갖는 또 다른 리간드이거나, R은 Sn-C 결합을 갖는 직쇄, 분지형, 고리형, 방향족 및/또는 치환된 하이드로카빌기이다. $aR^nSnL_3 + (1-a)R^mSnL'_{4-n}$ ("a"는 원래 에테르-포함 유기주석 화합물의 비율임)과 같은 이러한 혼합 용액은 용액 안정성, 코팅 균일성, 패턴링 성능과 같은 다양한 성능 고려 사항을 최적화하기 위해 조정될 수 있다. 혼합 조성물은 용매의 유무에 관계없이 L이 가수분해가능한 리간드인 R_nSnL_{4-n} 과 같은 두 개 이상의 유기주석 조성물을 결합하여 얻을 수 있다. 예를 들어, 순수한 R^nSnL_3 를 순수한 $R^mSnL'_3$ 와 결합하여 혼합된 전구체를 형성할 수 있다. 원하는 경우, 혼합 조성물을 용매에 희석할 수 있다. 대안적으로, 각각의 유기주석 조성물을 원하는 용매에 희석하여 별도의 유기주석 용액을 형성한 다음, 각각의 유기주석 용액을 조합하여 혼합 용액을 형성할 수 있다. 일반적으로 가수분해가능한 리간드는 전체 혼합 조성물의 각 유기주석 성분마다 동일하거나 다를 수 있다. 일부 구현예에서, 산소-헤테로원자-에테르 조성물은 혼합 용액의 Sn을 적어도 1 몰% 포함할 수 있고, 추가 구현예에서 혼합 용액의 Sn을 적어도 10 몰%, 추가 구현예에서 혼합 용액의 Sn을 적어도 25 몰%, 추가 구현예에서 혼합 용액의 Sn을 적어도 75 몰% 포함할 수 있다. 산소-헤테로원자 유기주석 조성물의 몰%의 추가 범위가 고려되며 이는 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0063] 일부 구현예에서, 유기주석 포토레지스트 용액을 여과하여 입자 오염 물질을 제거하거나 줄일 수 있다. 적합한 여과 방법은 Clark 등의 "Monoalkyl Tin Trialkoxides And/Or Monoalkyl Tin Triamides With Low Particulate Contamination and Corresponding Methods"라는 제목의 미국 특허 제11,498,934호에 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다.
- [0064] 일부 구현예에서, 유기주석 포토레지스트 용액은 유기주석 포토레지스트 용액 조성물에 제어된 양의 물을 첨가함으로써 용액 내에서 부분적으로 가수분해될 수 있다(즉, 제어된 원위치 가수분해). 유기주석 포토레지스트 용액에 제어된 양의 물을 첨가하는 적합한 방법은 Jiang 등의 "Stable Solutions Of Monoalkyl Tin Alkoxides And Their Hydrolysis And Condensation Products"라는 제목의 미국 특허 제11,300,876호(이하 '876 특허)에 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다. 이론에 얽매이고 싶지는 않지만, 제어된 원위치 가수분해를 통해, 침착 전에 어느 정도의 가수분해와 축합이 일어나도록 함으로써 스핀 코팅과 같은 용액 기반 침착에

더 유리한 클러스터 및 유사 화학종의 분포와 농도를 얻을 수 있다고 믿어진다. 이런 방식으로, '876 특허에서 기술한 바와 같이, 유기주석 포토레지스트 용액의 물 농도와 용매의 다양한 조합을 조절하여 용액 안정성과 필름 품질의 균형을 조절할 수 있다. 전구체 용액의 안정성은 시간 경과에 따라 입자 형성 및/또는 겔화와 관련하여 용액을 시각적으로 관찰하여 평가할 수 있다. 시판되는 전구체 용액은 일반적으로 적절한 저장 수명을 갖고 있으며, 이는 한 달 이상일 수 있다.

[0065] 방사선 패턴화가능 코팅

[0066] 방사선 패턴화가능 코팅은 감광성 조성물을 선택된 기판에 증착하고, 이어서 가공하여 형성할 수 있다. 방사선 패턴화가능 코팅의 침착은 당업자에게 알려진 다양한 수단을 통해 달성될 수 있다.

[0067] 일반적으로 가수분해를 통해 가수분해가능한 리간드를 제거하고 옥소-하이드록소 네트워크를 형성한 후 패턴닝을 위한 조사 단계를 수행하는 것이 바람직하다. 따라서 안정한 전구체 용액은 침착과 조사 사이에서 적절하게 전환된다. 방사선 민감성 유기주석 전구체 조성물을 방사선 패턴화가능 코팅에 침착하는 것은 일반적으로 가수분해 및 축합 공정을 통해 이루어진다. 예를 들어, 방사선 패턴화가능 유기주석 코팅의 용액 침착은 상기의 Meyers 참고문헌에 기술되어 있다. 가수분해/축합 기반 반응을 사용하는 기상 증착 기술은 Wu 등의 "Methods for Making EUV Patternable Hard Masks"라는 제목의 공개된 PCT 특허 출원 번호 WO 2019/217749호, 및 상기 이용된 '618 특허에 기술되어 있으며, 상기 문헌은 본 명세서에 참조로 포함된다. 어떤 경우든, 방사선 민감성 유기 주석 조성물은 Sn 원자에 Sn-C 결합을 갖는 방사선 민감성 유기 리간드가 느슨하게 연결된 Sn-O-Sn 및 Sn-OH 결합의 네트워크에 통합된 유기주석 수산화물 산화물로 상당히 전환될 수 있다. 본 명세서에 기술된 산소 헥테로원자를 함유하는 유기주석 조성물의 경우, 방사선 패턴화가능 코팅은 추가적인 분자간 결합 및/또는 네트워크 결합을 가질 수 있다. 하이드로카빌 사슬 내에 산소 원자가 존재하면 유기주석 옥소/하이드록소 네트워크 내에서 분자간 수소 결합 및/또는 극성 상호작용이 가능해진다.

[0068] 용액 침착이 필요한 경우, 특히 유용한 용액 침착 방법은 스핀 코팅이다. 스핀 코팅은 당업계에 잘 알려져 있으며 특히 반도체 제조 시 포토레지스트 처리에 유용할 수 있다. 일반적인 스핀 코팅 방식에서는 포토레지스트 용액을 Si 웨이퍼와 같은 기판 표면에 분사하고, 기판을 빠르게 회전시켜 코팅을 형성한다. 스핀 코팅 공정 동안, 유기주석 전구체 조성물의 가수분해가능한 리간드는 주변 물과 반응하여 상당한 가수분해와 축합을 겪으며, 그 결과 기판 상에 Sn-O-Sn 및 Sn-OH 네트워크와 방사선 민감성 Sn-C 결합을 포함하는 코팅이 형성된다. 일부 구현예에서, 개선된 포토레지스트 전구체 용액은 500 내지 3000 rpm의 회전 속도로 회전 코팅된다. 사용되는 rpm은 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 원하는 코팅 두께를 얻기 위해 조정된다. 일반적으로, 주어진 포토레지스트 용액에 대해 느린 회전 속도는 빠른 회전 속도보다 더 두꺼운 코팅 두께를 생성한다. 당업자라면 회전 속도와 코팅 두께 사이의 관계를 이해할 것이다.

[0069] 방사선 패턴화가능 코팅의 두께는 원하는 공정에 따라 달라질 수 있다. 단일 패턴닝 EUV 리소그래피에 사용할 경우, 코팅 두께는 일반적으로 결합이 적고 패턴닝이 재현 가능한 패턴을 생성하도록 선택된다. 일부 구현예에서, 적합한 코팅 두께는 1nm 내지 100nm, 일부 구현예에서는 약 1nm 내지 약 75nm, 추가 구현예에서는 약 1.5nm 내지 50nm, 추가 구현예에서는 약 2nm 내지 25nm일 수 있다. 당업자는 코팅 두께의 추가 범위가 고려되고 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다.

[0070] 다른 구현예에서, 방사선 패턴화가능 코팅은 원자층 증착(ALD), 화학 기상 증착(CVD), 물리 기상 증착(PVD) 등과 같은 다양한 기상 증착 방법을 통해 형성될 수 있다. 전형적인 기상 증착 기법에서는 일반적으로 하나 이상의 금속 함유 전구체를 H₂O, H₂O₂, O₃, O₂, 또는 CH₃OH와 같은 소분자 기체상 시약 하나 이상과 반응시켜 산화물 및 산화물 수산화물을 생산하기 위한 O 및 H 공급원으로 사용할 수 있다. 따라서 가수분해가능한 화합물은 기상 증착 중 가수분해를 통해 해당 알킬 주석 산화물 수산화물 코팅으로 직접 증착될 수 있으며, 이후 적절히 패턴을 형성할 수 있다.

[0071] CVD 방법에서는 일반적으로 두 개 이상의 반응 가스가 기판 표면 근처의 챔버에서 혼합된다. 따라서, 바람직하지 않은 기상 반응과 핵형성을 제어하기 위해 반응 조건에 충분한 안정성을 설계할 수 있다. ALD 전구체는 반응 챔버에 별도로 순차적으로 주입되며 일반적으로 화학흡착된 공동 전구체 또는 기판 표면을 포화시키는 분해 생성물과 반응한다. RSnL₃ 전구체의 바람직한 특징으로는 예를 들어 시스템 내에서 증기상 전달을 위한 충분한 휘발성, 조기 분해를 방지하기 위한 열 안정성, 규정된 공정 조건에서 표적 생성물을 생산하기 위한 보조 전구체와의 적절한 반응성이 있다. 일부 구현예에서, RSnL₃ 전구체는 알콕사이드(예: L = OR) 또는 디알킬아미드(예: L = NR₂)를 포함할 수 있다. 반응 과정을 제어하기 위해 반응실 내의 압력과 온도를 선택할 수 있다.

- [0072] 기상 증착 기술을 사용하여 제조된 방사선 패터화가능 코팅의 코팅 두께는 일반적으로 반응 시 또는 공정 주기를 적절히 선택하여 제어할 수 있다. 방사선 패터화가능 코팅의 두께는 원하는 공정에 따라 달라질 수 있다. 단일 패터닝 EUV 리소그래피에 사용할 경우, 코팅 두께는 일반적으로 결함이 적고 패터닝이 재현 가능한 패턴을 생성하도록 선택된다. 일부 구현예에서, 적합한 코팅 두께는 1nm 내지 100nm 일 수 있고, 일부 구현예에서는 약 1nm 내지 약 75nm, 추가 구현예에서는 약 1.5nm 내지 50nm, 추가 구현예에서는 약 2nm 내지 25nm일 수 있다. 당업자는 코팅 두께의 추가 범위가 고려되고 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다.
- [0073] 기관은 일반적으로 코팅 물질을 침착할 수 있는 표면을 제공하고 여러 층을 포함할 수 있으며, 이때 표면은 가장 위의 층과 관련된다. 기관은 특별히 제한되지 않으며, 실리콘, 실리카, 세라믹과 같은 다른 무기 재료 및 폴리머 재료와 같은 합리적인 재료를 포함할 수 있다.
- [0074] 방사선 패터화가능 코팅을 침착하고 형성한 후, 방사선에 노출시키기 전에 추가 처리가 이루어질 수 있다. 일부 구현예에서 코팅을 30℃ 내지 300℃의 온도로 가열할 수 있고, 다른 구현예에서는 50℃ 내지 200℃, 다른 구현예에서는 80℃ 내지 150℃의 온도로 가열할 수 있다. 가열은 일부 구현예에서는 약 10초 내지 약 10분 동안, 다른 구현예에서는 약 10초 내지 약 5분 동안, 다른 구현예에서는 약 45초 내지 약 2분 동안 수행될 수 있다. 상기에 명시된 범위 내에서 온도 및 가열 시간에 대한 추가 범위가 고려되며 이는 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0075] 조성물의 패터닝
- [0076] 방사선은 일반적으로 마스크를 통해 코팅된 기관으로 조사되거나 방사선 빔은 기관 전체에 걸쳐 제어 가능하게 스캐닝될 수 있다. 일반적으로, 방사선은 전자기파, 전자빔(베타선) 또는 기타 적합한 방사선을 포함할 수 있다. 일반적으로 전자기파는 가시광선, 자외선, X선 등 원하는 파장이나 파장 범위를 가질 수 있다. 방사선 패턴에 대해 달성 가능한 해상도는 일반적으로 방사선 파장에 따라 달라지며, 더 짧은 파장의 방사선을 사용하면 일반적으로 더 높은 해상도의 패턴을 달성할 수 있다. 따라서, 특히 고해상도의 패턴을 얻으려면 자외선, X선 방사선 또는 전자빔을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0077] 본 명세서에 참고로 포함된 국제 표준 ISO 21348 (2007)에 따라, 자외선은 파장이 100nm 이상 400nm 미만 사이로 확장된다. 불화크립톤 레이저는 248nm 자외선의 공급원으로 사용될 수 있다. 자외선 범위는 공인된 표준에 따라 여러 가지 방법으로 세분될 수 있는데, 예를 들어 10nm 이상 121nm 미만은 극자외선(EUV)이고, 122nm 이상 200nm 미만은 원자외선(FUV)이다. 불화아르곤 레이저의 193nm 선은 FUV의 방사선원으로 사용될 수 있다. 13.5nm의 EUV 광은 리소그래피에 사용되었으며, 이 광은 고에너지 레이저나 방전 펄스를 사용하여 여기된 Xe 또는 Sn 플라즈마 공급원에서 생성된다. 연성 X선은 0.1nm 이상 10nm 미만으로 정의할 수 있다.
- [0078] 자외선(UV), 극자외선(EUV), 전자빔과 같은 방사선에 노출되고 후속 처리과정에서 Sn-C가 분해되어 더욱 축합되고 친수성인 산화물 수산화물 네트워크가 생성된다. 노광된 영역에서 유기 리간드의 상대 농도가 감소함에 따라 노광된 영역의 극성이 증가하고 노광된 영역의 친수성이 증가한다.
- [0079] 코팅 물질의 설계에 따라, 축합된 코팅 물질이 있는 조사된 영역과 실질적으로 손상되지 않은 Sn-C 결합이 있는 조사되지 않은 코팅 물질 사이에 물질 특성의 큰 대비가 있을 수 있다. 조사후 열처리가 사용되는 구현예의 경우, 조사후 열처리는 약 45℃ 내지 약 300℃의 온도에서 수행될 수 있고, 추가 구현예에서는 약 50℃ 내지 약 250℃, 또 다른 구현예에서는 약 75℃ 내지 약 200℃의 온도에서 수행될 수 있다. 노광후 가열은 일반적으로 적어도 약 0.1분 동안 수행할 수 있으며, 추가 구현예에서는 약 0.5분 내지 약 30분 동안 수행할 수 있으며, 추가 구현예에서는 약 0.75분 내지 약 10분 동안 수행할 수 있다. 당업자라면 상기에 명시된 범위 내에서 조사후 가열 온도 및 시간의 추가 범위가 고려되고 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다. 조사후 베이킹 단계는 일반적으로 R-인 방사선 단편화된 유기 기를 제거하는 것을 용이하게 할 수 있으며, 이 유기 기는 다른 기와 반응하여 코팅을 떠나는 안정된 물질을 형성한다. 코팅에서 유기 화학종이 손실된 것은 탄소의 진동을 측정할 수 있는 푸리에 변환 적외선 분광법과 같은 분광 측정을 통해 확인할 수 있다. 다음 섹션에서 설명하는 바와 같이, 재료 특성의 높은 대비는 패턴 현상 후 매끄러운 가장자리를 가진 고해상도 선을 형성하는 것을 더욱 용이하게 한다.
- [0080] 일반적으로, 유기주석 포토레지스트는 현상액의 화학적 특성에 따라 네거티브 톤 또는 포지티브 톤으로 현상될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 특정한 패터닝 형식을 개선하기 위해서는 특정 패터닝 형식에 더 적합할 수 있는 특정 리간드를 제안할 수 있다. 에테르를 함유한 리간드 중 다수는 네거티브 톤 패터닝에 가장 적합하다. 현상액 선택은 코팅 물질에 대한 용해도 매개변수(조사된 재료와 조사되지 않은 재료 모두) 뿐만 아니라 현상액 휘발성, 가연성, 독성, 점도 및 다른 공정 재료와의 잠재적인 화학적 상호 작용에 의해 영향을 받을 수 있다. 실

시에에서 보여준 바와 같이, 본 명세서에 기술된 산소 헤테로원자를 함유하는 유기주석 코팅 조성물은 치환되지 않은 유기주석 조성물에 비해 현저히 다른 현상액 용해도를 보일 수 있다. 일반적으로, 모노알킬주석 조성물은 코팅의 노출되지 않은 영역에 알킬 리간드가 존재하여 비극성/소수성 특성이 크게 나타나 유기 용매에서 네거티브 톤 거동을 보이며, 따라서 유기 용매에 대한 해당 영역의 용해성을 부여한다. 마찬가지로, 알킬 리간드가 부족하고 Sn-OH/Sn-O-Sn 결합이 풍부한 코팅의 조사된 영역은 극성/친수성이 증가하고, 따라서 극성 및/또는 산-염기 용매에 대한 증가된 용해도를 나타낸다. 앞서 논의한 바와 같이, 산소 헤테로원자를 갖는 유기주석 화합물은 극성 및/또는 수소 결합 특성이 증가할 수 있으며, 따라서 하이드로카빌 리간드 내의 산소 헤테로원자와 극성 현상액 용매 사이의 상호 작용이 증가할 수 있다. 더욱 극성인 용매를 효과적으로 사용하는 능력은 결합이 더 적은 향상된 패턴의 가장자리를 형성하는 데 효과적일 수 있다. 현상 조건을 선택하면 건조 현상에도 비슷한 개선이 가능할 수 있다.

[0081] 네거티브 톤 이미징의 경우, 일반적으로 현상액은 전구체 용액을 형성하는 데 사용되는 용매와 같은 유기 용매일 수 있다. 일반적으로, 현상액 선택은 코팅 물질에 대한 용해도 매개변수(조사된 재료와 조사되지 않은 재료 모두) 뿐만 아니라 현상액 휘발성, 가연성, 독성, 점도 및 다른 공정 재료와의 잠재적인 화학적 상호 작용에 의해 영향을 받을 수 있다. 특히, 적합한 현상액으로는 예를 들어 알코올(예: 4-메틸-2-펜탄올, 1-부탄올, 이소프로판올, 1-프로판올, 메탄올), 에틸 락테이트, 에테르(예: 테트라하이드로푸란, 디옥산, 아니솔), 케톤(펜타논, 헥사논, 2-헵타논, 옥타논) 등을 포함한다. 현상은 약 5초 내지 약 30분 동안 수행될 수 있으며, 추가 구현예에서는 약 8초 내지 약 15분 동안, 추가 구현예에서는 약 10초 내지 약 10분 동안 수행될 수 있다. 당업자라면 상기에 명시된 범위 내에서 추가 범위가 고려되고 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다. 기본 현상액 조성물 외에도 현상액은 현상 공정을 용이하게 하기 위해 추가적인 조성물을 포함할 수 있다. 적합한 첨가제로는 예를 들어 점도 개질제, 용해 보조제 또는 기타 가공 보조제가 포함될 수 있다. 선택적인 첨가제가 존재하는 경우, 현상액은 약 10중량% 이하의 첨가제, 추가 구현예에서는 약 5중량% 이하의 첨가제를 포함할 수 있다. 당업자라면 상기에 명시된 범위 내에서 첨가제 농도의 추가 범위가 고려되고 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다. 현상액 혼합물 및 첨가제는 Jiang 등의 "Organometallic Photoresist Developer Compositions and Processing Methods"라는 제목의 공개된 미국 특허 출원 제2020/0326627호에 자세히 설명되어 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0082] 일부 구현예에서, 무용매(건식) 현상 공정은 Tan 등의 "Photoresist Development With Halide Chemistries"라는 제목의 공개된 PCT 특허 출원 WO 2020/264158호에 기술된 것과 같은 적절한 열 현상 또는 플라즈마 현상 공정을 사용하여 수행될 수 있으며, 상기 문헌은 본 명세서에 참조로 포함된다. 유기주석 포토레지스트 코팅의 경우, 건식 현상은 할로젠이 포함된 플라즈마와 가스, 예를 들어 HBr 및 BCl₃를 사용하여 수행할 수 있다. 어떤 경우에는 건식 현상이 습식 현상에 비해 패턴 붕괴 감소, 스크임 감소, 현상액 조성, 즉 플라즈마 및/또는 에칭 가스에 대한 미세한 제어 등 장점을 제공할 수 있다.

[0083] 현상 단계를 완료한 후, 코팅 물질을 열처리하여 재료를 더욱 축합시키고, 추가로 탈수, 농축시키거나 재료에 남아 있는 현상액을 제거할 수 있다. 이러한 열처리는 산화물 코팅 물질이 최종 장치에 통합되는 구현예에 특히 바람직할 수 있지만, 코팅 물질이 레지스트로 사용되고 궁극적으로 코팅 물질의 안정화가 추가 패턴링을 용이하게 하는 데 바람직하다면 코팅 물질이 제거되는 일부 구현예에 대해 열처리를 수행하는 것이 바람직할 수도 있다. 특히, 패턴화된 코팅 물질의 베이크는 패턴화된 코팅 물질이 원하는 수준의 에칭 선택성을 나타내는 조건에서 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 패턴화된 코팅 물질은 약 100°C 내지 약 600°C의 온도로 가열될 수 있고, 다른 구현예에서는 약 175°C 내지 약 500°C, 추가 구현예에서는 약 200°C 내지 약 400°C의 온도로 가열될 수 있다. 가열은 적어도 약 1분 동안 수행될 수 있으며, 다른 구현예에서는 약 2분 내지 약 1시간 동안, 추가 구현예에서는 약 2.5분 내지 약 25분 동안 수행될 수 있다. 가열은 공기, 진공 또는 Ar이나 N₂와 같은 불활성 가스 환경에서 수행될 수 있다. 당업자라면 상기에 명시된 범위 내에서 열처리를 위한 온도 및 시간의 추가 범위가 고려되며 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다. 마찬가지로, 전면 자외선 노출, 또는 O₂와 같은 산화 플라즈마 노출을 포함한 비열적 처리도 비슷한 목적으로 사용될 수 있다.

[0084] 웨이퍼 처리량은 대량 반도체 제조에 있어 EUV 리소그래피를 구현하는 데 있어 실질적으로 제한적인 요소이며, 주어진 피처를 패턴링하는 데 필요한 선량과 직접적으로 관련이 있다. 그러나, 이미징 선량을 줄이기 위한 화학적 전략이 존재하더라도, 목표 피처를 인쇄하는 데 필요한 이미징 선량과 형상 크기 균일성(예: LWR) 간에는 일반적으로 EUV 포토레지스트의 경우 형상 크기 및 피처 <50nm에서 부정적인 상관 관계가 관찰되어, 최종 장치의 작동성과 웨이퍼 수율이 제한된다. 패턴링 능력은 선량 대 겔 값으로 표현될 수 있다. 이미징 선량 요구 사항은

노출된 패드 배열을 형성하고 노출 시간을 패드마다 단계적으로 변경하여 노출 선량을 변경함으로써 평가할 수 있다. 그 다음 필름을 현상하고, 예를 들어 분광 타인 편광법을 사용하여 모든 패드에 대해 남아 있는 레지스트의 두께를 평가할 수 있다. 측정된 두께는 최대 측정 레지스트 두께에 대해 정규화할 수 있으며 노출 선량의 로그 함수에 따라 표시하여 특성 곡선을 형성할 수 있다. 정규화된 두께 대 로그 선량 곡선의 최대 기울기는 포토 레지스트 대비(γ)로 정의되고, 이 지점을 통과하는 접선이 1이 되는 선량 값은 포토레지스트 선량 대 꺾(Dg)로 정의된다. D_0 는 네거티브 톤 레지스트의 필름 두께를 처음 증가시키는 시작 선량에 해당한다. 이런 방식으로 포토레지스트 특성화에 사용되는 일반적인 매개변수는 Mack, C. (Fundamental Principles of Optical Lithography, John Wiley & Sons, Chichester, U.K; pp 271-272, 2007, 본 명세서에 참조로 포함됨)에 따라 근사화될 수 있다.

[0085] 패턴화된 구조는 자동화된 영상화 장비를 사용하여 평가할 수 있으며, 일반적으로 주사 전자 현미경 이미저가 사용된다. 예를 들어, 특정 상업용 CD-SEM 장비는 중요한 선 치수(선폭)를 측정할 수 있으며 마이크로브릿징과 같은 결함을 평가할 수도 있다. 일부 구현예에서, 본 명세서에 기술된 레지스트 엔지니어링을 기반으로 한 개선된 현상을 통한 패턴링은 동등한 현상, 코팅 형성 및 조사를 사용하여 임계 치수의 증가를 초래할 수 있다. 다른 관점에서 보면, 임계 치수의 개념은 선량 대 크기 값으로 표현될 수 있는데, 이는 특정 피처 크기를 얻는 데 사용되는 방사선 선량이다. 따라서 임계 치수의 증가는 선량 대 크기 값의 감소와 상응하며, 이는 특정 패턴링 목표를 얻기 위해 더 낮은 선량을 사용할 수 있는 능력과 일치한다. 결과에서 보여준 것처럼, 혼합된 레지스트를 사용하면 16nm 임계 치수에 기반한 선량 대 크기를 30mJ/cm² 미만의 선량으로 얻을 수 있다.

[0086] 실시예

[0087] **실시예 1: R¹OR²-Sn-L₃ 화합물의 합성**

[0088] 다음 실시예에는 트리스(트리메틸실릴아세틸라이드)(TMSA)₃ 및 트리스(tert-부틸 옥사이드)(OtBu)₃를 포함한 가수분해가능한 리간드 기 L을 갖는 R¹OR²SnL₃ 화합물의 합성 및 NMR 특성 분석이 포함된다. R¹OR²- 기에는 CH₃OCH₃CH- 또는 메톡시에틸(MOE), CH₃OCH₂- 또는 메톡시메틸(MOM), CH₃O(CH₃)₂C- 또는 메톡시프로필(MOP), [(CH₂)₂OCH₂CH]- 또는 3-테트라하이드로푸르푸릴(THF), [(CH₂)₂O(CH₂)₂CH]- 또는 4-테트라하이드로피라닐(THP), [(CH₂)₂O(CH₂)₂C(CH₃)]- 또는 4-메틸-4-테트라하이드로피라닐(mTHP), 메틸-tert-부틸에테르 또는 (CH₃)₃COCH₂- (MTBE), 메틸페닐에테르 또는 C₆H₅OCH₂- (MPE), 디메톡시에틸 또는 (CH₃O)₂CHCH₂- (DME), 및 트리플루오로메톡시메틸 또는 CF₃CH₂OCH₂- (FET)가 포함된다. 합성 반응은 아래에 언급된 것처럼 그리냐르 시약을 사용한 두 가지 합성을 제외하고 산화적 스타닐화 반응을 사용하여 수행되었다.

[0089] (CH₃OCH(CH₃)Sn(CC(SiCH₃))₃, MOE-Sn-(TMSA)₃의 합성

[0090] 진공 퍼징된 반응 용기에 온도계, 교반기, 첨가 깔때기를 장착한 후, 에틸트리메틸실란(3.1 당량) 및 디에틸 에테르(1.5 mL/당량)를 첨가하였다. 용액을 < 0°C로 냉각시키고 n-부틸리튬(디에틸 에테르에 2.0 M, 3.0 당량)을 천천히 첨가하여 내부 온도를 10°C 이하로 유지했다. 완료되면 용액을 30분 동안 교반한 다음, 내부 온도를 10°C 이하로 유지하면서 염화 주석(II)(THF에 1 M, 1.0 당량)을 첨가했다. 완료되면, 용액을 20°C에서 2시간 동안 교반하였다. 내부 온도를 < 0°C로 낮춘 다음 내부 온도를 < 10°C로 유지하면서 1-클로로-1-메톡시에탄(1.1 당량)을 첨가했다. 용액을 30분 더 교반한 후 진공 하에 휘발성 물질을 제거했다. 고체를 펜탄으로 세척하고 여과했다. 휘발성 물질을 진공 하에 제거하고 헥산으로부터 재결정(~1 mL / 1 g 생성물)을 -20°C에서 수행하여 MOE-Sn-(TMSA)₃를 결정질 고체로서 얻었다. 벤젠-d₆에서의 MOE-Sn-(TMSA)₃의 ¹H 및 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼은 각각 도 1 및 도 2에 제시된다. 스펙트럼은 다음과 같은 화학적 이동을 보여준다: ¹H NMR(C₆D₆) δ 0.1 (s, 27H, CH₃), δ 1.7 (d, 3H, CH₃), δ 3.3 (s, 3H, CH₃), δ 3.9 (q, 1H, CH); ¹¹⁹Sn NMR (C₆D₆) δ -323.

[0091] MOE-Sn-(TMSS)₃의 (CH₃OCH(CH₃)Sn(OtBu)₃, MOE-Sn-(OtBu)₃로의 전환

[0092] MOE-Sn-(TMSA)₃와 2% Cu(OtBu)를 교반 막대가 있는 불활성 플라스크에 넣었다. tert-부탄올(10 당량)과 트리에틸아민(10 당량)을 첨가하고 휘발성 물질을 천천히 제거하여 점성 액체를 얻었다. 벤젠-d₆에서의 MOE-Sn-(OtBu)₃

의 ^1H 및 ^{119}Sn NMR 스펙트럼은 각각 도 3 및 도 4에 제시된다. 스펙트럼은 다음과 같은 화학적 이동을 보여준다: ^1H NMR(C_6D_6) δ 1.3 (s, 27H, CH_3), δ 1.5 (d, 3H, CH_3), δ 3.3 (s, 3H, CH_3), δ 3.9 (q, 1H, CH); ^{119}Sn NMR (C_6D_6) δ -271.

[0093] $(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_2\text{Sn}(\text{CC}(\text{SiCH}_3)_3)_3$, MOP-Sn-(TMSA) $_3$ 의 합성

[0094] 진공 퍼징된 반응 용기에 온도계, 교반기, 첨가 깔때기를 장착한 후, 에틸트리메틸실란(3.1 당량) 및 디에틸 에테르(1.5 mL/당량)를 첨가하였다. 용액을 $< 0^\circ\text{C}$ 로 냉각시키고 n-부틸리튬(디에틸 에테르에 2.0 M, 3.0 당량)을 천천히 첨가하여 내부 온도를 10°C 이하로 유지했다. 완료되면 용액을 30분 동안 교반한 다음, 내부 온도를 10°C 이하로 유지하면서 염화 주석(II)(THF에 1 M, 1.0 당량)을 첨가했다. 완료되면, 용액을 20°C 2시간 동안 교반하였다. 내부 온도를 $< 0^\circ\text{C}$ 로 낮춘 다음 내부 온도를 $< 10^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 2-클로로-2-메톡시프로판(1.1 당량)을 첨가했다. 용액을 30분 더 교반한 후 진공 하에 휘발성 물질을 제거했다. 고체를 펜탄으로 세척하고 여과했다. 휘발성 물질을 진공 하에 제거하고 헥산으로부터 재결정(~ 1 mL / 1 g 생성물)을 -20°C 에서 수행하여 MOP-Sn-(TMSA) $_3$ 를 결정질 고체로서 얻었다. 벤젠- d_6 에서의 MOP-Sn-(TMSA) $_3$ 의 ^1H 및 ^{119}Sn NMR 스펙트럼은 각각 도 5 및 도 6에 제시된다. 스펙트럼은 다음과 같은 화학적 이동을 보여준다: ^1H NMR(C_6D_6) δ 0.0 (s, 27H, CH_3), δ 1.6 (s, 6H, CH_3), δ 3.3 (s, 3H, CH_3); ^{119}Sn NMR (C_6D_6) δ -315.

[0095] 그리냐르 시약을 이용한 THP-Sn-(디메틸아미도) $_3$ 의 합성 및 THP-Sn-(OtBu) $_3$ 로의 전환

[0096] 진공 퍼징된 반응 용기에 온도계, 교반기, 첨가 깔때기를 장착한 후, 디에틸에테르(1.5 mL/당량) 및 테트라키스(디메틸아미도)주석(1 당량)을 첨가하고, 용기를 -20°C 로 냉각하였다. 테트라하이드로피라닐마그네슘 브로마이드(THF에 1.0 당량)를 1시간에 걸쳐 적하하여 첨가했다. 용액을 밤새 가운시킨 후, 여과하여 침전물을 제거했다. 여과액을 농축한 후 진공에 의해 휘발성 물질을 제거하여 THP-Sn-(디메틸아미도) $_3$ 를 액체로 얻었다. 이 물질의 샘플을 추출하여 NMR을 통해 분석했다.

[0097] THP-Sn-(디메틸아미도) $_3$ 를 THP-Sn-(OtBu) $_3$ 로 전환하려면 THP-Sn-(디메틸아미도) $_3$ 가 들어 있는 용기를 버블러에 열고 펜탄(1 M / 3.5 당량)에 tert-부탄올을 천천히 첨가해야 한다. 그 다음 용액을 증류하여 점성 액체를 생성했다. 벤젠- d_6 에서의 THP-Sn-(OtBu) $_3$ 의 ^1H 및 ^{119}Sn NMR 스펙트럼은 각각 도 7 및 도 8에 제시된다. 스펙트럼은 다음과 같은 화학적 이동을 보여준다: ^1H NMR(C_6D_6) δ 1.4 (s, 27H, CH_3), δ 1.7 (m, 1H, CH), δ 1.9 (m, 4H, CH_2), δ 3.2 (m, 2H, CH_2), δ 3.8 (m, 2H, CH_2); ^{119}Sn NMR (C_6D_6) δ -231.

[0098] 그리냐르 시약을 이용한 mTHP-Sn-(OtBu) $_3$ 의 합성

[0099] THF(50 mL) 중의 4-브로모-4-메틸테트라하이드로피라닐마그네슘 브로마이드(11.2 mmol)를 -20°C 에서 테트라키스(디메틸아미도)스타난(3.3 g, 11.2 mmol)이 들어 있는 반응 용기에 천천히 첨가한 후 12시간에 걸쳐 실온으로 가온하였다. 12시간 후, 반응 혼합물을 여과하고 용매를 진공 하에 제거했다. 내용물을 n-옥탄에서 재결정화하고 3.25 당량 tert-부탄올을 첨가하여 mTHP-Sn-(OtBu) $_3$ 로 전환했다. 생성물은 동적 진공 하에 증류하였고 분별 증류를 통해 추가로 정제하였다.

[0100] THF-Sn-(OtBu) $_3$ 의 합성

[0101] n-부틸리튬(1.03 mL, 2.53 mmol, 헥산에 2.45 M)을 디에틸 에테르(4 mL) 중의 트리메틸실릴아세틸렌(0.248 g, 2.53 mmol)의 차가운 용액(-50°C)에 첨가했다. 몇 분 후, THF(4 mL) 중의 염화 주석(II) 슬러리(0.160 g, 0.845 mmol)를 첨가했다. 내용물을 0°C 로 가온한 후 2시간 동안 교반했다. 플라스크를 -50°C 로 다시 냉각하고 3-요오드테트라하이드로푸란(0.167 g, 0.845 mmol)을 첨가했다. 생성된 반응 혼합물을 16시간에 걸쳐 실온으로 가온하였으며 이때 진공 하에 용매를 제거했다. 용매를 제거한 후, 내용물을 펜탄에서 재결정화하고 과량의 5 M 트리에틸아민/t-부탄올을 사용하여 THF-Sn-(OtBu) $_3$ 로 전환한 후 추가로 분별 증류로 정제했다.

[0102] $(\text{CH}_3)_3\text{O}(\text{CH}_2)\text{Sn}(\text{CC}(\text{SiCH}_3)_3)_3$, MTBE-Sn-(TMSA)₃의 합성 및 $(\text{CH}_3)_3\text{O}(\text{CH}_2)\text{Sn}(\text{OtBu})_3$, MTBE-Sn-(OtBu)₃으로의 전환

[0103] 진공 퍼징된 반응 용기에 온도계, 교반기, 첨가 깔때기를 장착한 후, 에틸트리메틸실란(3.1 당량) 및 디에틸 에테르(1.5 mL/당량)를 첨가하였다. 용액을 < 0℃로 냉각시키고 n-부틸리튬(디에틸 에테르에 2.0 M, 3.0 당량)을 천천히 첨가하여 내부 온도를 10℃ 이하로 유지했다. 완료되면 용액을 30분 동안 교반한 다음, 내부 온도를 10℃ 이하로 유지하면서 염화 주석(II)(THF에 1 M, 1.0 당량)을 첨가했다. 완료되면, 용액을 20℃에서 2시간 동안 교반하였다. 내부 온도를 < 0℃로 낮춘 다음 내부 온도를 < 10℃로 유지하면서 2-클로로메톡시-2-메톡시프로판(1.1 당량)을 첨가했다. 용액을 30분 더 교반한 후 진공 하에 휘발성 물질을 제거했다. 고체를 펜탄으로 세척하고 여과했다. 휘발성 물질을 진공 하에 제거하고 헥산으로부터 재결정(~1 mL / 1 g 생성물)을 -20℃에서 수행하여 MTBE-Sn-(TMSA)₃를 결정질 고체로서 얻었다. 벤젠-d₆에서의 MTBE-Sn-(TMSA)₃의 ¹H 및 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼은 각각 도 9 및 도 10에 제시된다. 스펙트럼은 다음과 같은 화학적 이동을 보여준다: ¹H NMR(C₆D₆) δ 0.0 (s, 27H, CH₃), δ 0.9 (s, 9H, CH₃), δ 3.6 (s, 2H, CH₂); ¹¹⁹Sn NMR (C₆D₆) δ -313.

[0104] MTBE-Sn-(TMSS)₃와 2% Cu(OtBu)를 교반 막대가 있는 불활성 플라스크에 넣고, tert-부탄올(10 당량) 및 트리에틸아민(10 당량)을 첨가했다. 휘발성 물질을 천천히 제거하여 MTBE-Sn-(OtBu)₃를 점성 액체로서 얻었다. 벤젠-d₆에서의 MTBE-Sn-(OtBu)₃의 ¹H 및 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼은 각각 도 11 및 도 12에 제시된다. 스펙트럼은 다음과 같은 이동을 보여준다: ¹H NMR(C₆D₆) δ 1.4 (s, 9H, CH₃), δ 1.5 (s, 27H, CH₃), δ 4.0 (s, 2H, CH₂); ¹¹⁹Sn NMR (C₆D₆) δ -245.

[0105] $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}(\text{CH}_2)\text{Sn}(\text{CC}(\text{SiCH}_3)_3)_3$, MPE-Sn-(TMSA)₃의 합성 및 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}(\text{CH}_2)\text{Sn}(\text{OtBu})_3$, MPE-Sn-(OtBu)₃으로의 전환

[0106] 진공 퍼징된 반응 용기에 온도계, 교반기, 첨가 깔때기를 장착한 후, 에틸트리메틸실란(3.1 당량) 및 디에틸 에테르(1.5 mL/당량)를 첨가하였다. 용액을 < 0℃로 냉각시키고 n-부틸리튬(디에틸 에테르에 2.0 M, 3.0 당량)을 천천히 첨가하여 내부 온도를 10℃ 이하로 유지했다. 완료되면 용액을 30분 동안 교반한 다음, 내부 온도를 10℃ 이하로 유지하면서 염화 주석(II)(THF에 1 M, 1.0 당량)을 첨가했다. 완료되면, 용액을 20℃에서 2시간 동안 교반하였다. 내부 온도를 < 0℃로 낮춘 다음 내부 온도를 < 10℃로 유지하면서 클로로메톡시벤젠(1.1 당량)을 첨가했다. 용액을 30분 더 교반한 후 진공 하에 휘발성 물질을 제거했다. 고체를 펜탄으로 세척하고 여과했다. 휘발성 물질을 진공 하에 제거하고 헥산으로부터 재결정(~1 mL / 1 g 생성물)을 -20℃에서 수행하여 MPE-Sn-(TMSA)₃를 결정질 고체로서 얻었다. 벤젠-d₆에서의 MPE-Sn-(TMSA)₃의 ¹H 및 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼은 각각 도 13 및 도 14에 제시된다. 스펙트럼은 다음과 같은 화학적 이동을 보여준다: ¹H NMR(C₆D₆) δ 0.0 (s, 27H, CH₃), δ 4.0 (s, 2H, CH₂), δ 6.8 (d, 3H, CH), δ 7.0 (t, 2H, CH); ¹¹⁹Sn NMR (C₆D₆) δ -317.

[0107] MPE-Sn-(TMAS)₃와 2% Cu(OtBu)를 교반 막대가 있는 불활성 플라스크에 넣고, tert-부탄올(10 당량) 및 트리에틸아민(10 당량)을 첨가했다. 휘발성 물질을 천천히 제거하여 MPE-Sn-(OtBu)₃를 점성 액체로서 얻었다. 벤젠-d₆에서의 MPE-Sn-(OtBu)₃의 ¹H 및 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼은 각각 도 15 및 도 16에 제시된다. 스펙트럼은 다음과 같은 화학적 이동을 보여준다: ¹H NMR(C₆D₆) δ 1.8 (s, 27H, CH₃), δ 4.8 (s, 2H, CH₂), δ 7.3 (d, 3H, CH), δ 7.7 (t, 2H, CH); ¹¹⁹Sn NMR (C₆D₆) δ -248.

[0108] $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCH}_2\text{Sn}(\text{CC}(\text{SiCH}_3)_3)_3$, DME-Sn-(TMSA)₃의 합성

[0109] 진공 퍼징된 반응 용기에 온도계, 교반기, 첨가 깔때기를 장착한 후, 에틸트리메틸실란(3.1 당량) 및 디에틸 에테르(1.5 mL/당량)를 첨가하였다. 용액을 < 0℃로 냉각시키고 n-부틸리튬(디에틸 에테르에 2.0 M, 3.0 당량)을 천천히 첨가하여 내부 온도를 10℃ 이하로 유지했다. 완료되면 용액을 30분 동안 교반한 다음, 내부 온도를 10℃ 이하로 유지하면서 염화 주석(II)(THF에 1 M, 1.0 당량)을 첨가했다. 완료되면, 용액을 20℃에서 2시간 동안 교반하였다. 내부 온도를 < 0℃로 낮춘 다음 내부 온도를 < 10℃로 유지하면서 1,1-디메톡시-2-브로모에탄(1.1 당량)을 첨가했다. 용액을 30분 더 교반한 후 진공 하에 휘발성 물질을 제거했다. 고체를 펜탄으로 세척하

고 여과했다. 휘발성 물질을 진공 하에 제거하고 헥산으로부터 재결정(~1 mL / 1 g 생성물)을 -20℃에서 수행하여 DME-Sn-(TMSA)₃를 결정질 고체로서 얻었다. 벤젠-d₆에서의 DME-Sn-(TMSA)₃의 ¹H 및 ¹¹⁹Sn NMR 스펙트럼은 각각 도 17 및 도 18에 제시된다. 스펙트럼은 다음과 같은 화학적 이동을 보여준다: ¹H NMR(C₆D₆) δ 0.0 (s, 27H, CH₃), δ 1.5 (d, 2H, CH₂), δ 3.1 (s, 6H, CH₃), δ 4.5 (m, 1H, CH); ¹¹⁹Sn NMR (C₆D₆) δ -301.

[0110] CF₃CH₂OCH₂Sn(OtBu)₃, FET-Sn-(OtBu)₃의 합성

[0111] n-부틸리튬(1.03 mL, 2.53 mmol, 헥산에 2.45 M)을 디에틸 에테르(4 mL) 중의 트리메틸실릴아세틸렌(0.248 g, 2.53 mmol)의 차가운 용액(-50℃)에 첨가했다. 몇 분 후, THF(4 mL) 중의 염화 주석(II) 슬러리(0.160 g, 0.845 mmol)를 첨가했다. 내용물을 0℃로 가온하고 2시간 동안 교반했다. 플라스크를 -50℃로 다시 냉각하고 2-(클로로메톡시)-1,1,1-트리플루오로에탄(0.125 g, 0.845 mmol)을 첨가했다. 생성된 반응 혼합물을 16시간에 걸쳐 실온으로 가온하고 이때 진공 중에서 용매를 제거하여 CF₃CH₂OCH₂Sn(TMSA)₃를 얻었다. 내용물을 펜탄에서 재결정하고, 과잉의 5 M 트리에틸아민/t-부탄올을 사용하여 FET-Sn(OtBu)₃로 전환한 후 추가로 분별 증류로 정제했다.

[0112] CH₃OCH₂Sn(OtBu)₃, MOM-Sn-(OtBu)₃의 합성

[0113] MOM-Sn-(OtBu)₃는 상기 참조된 '192 특허의 방법에 따라 합성되었다.

[0114] **실시예 2: 용액의 제조 및 저장 수명 안정성**

[0115] 상기 실시예에서 합성된 유기주석 알콕사이드의 적정량을, 첨가된 물의 양을 조절하여 4-메틸-2-펜탄올(용매 1) 또는 n-프로판올(용매 2)에 용해시켜 약 0.05 M [Sn] 용액을 여러 개 형성했다.

[0116] 제조된 용액을 시간 경과에 따라 조사하여 침전물 형성 여부를 관찰하였으며, 그 결과를 아래 표 1에 제시하였다. 각 샘플은 하기 척도에 따라 관찰된 안정성 수준에 따라 A에서 F까지의 등급이 지정되었다: A = 침전물이 관찰되지 않음, B = 1개월 후 침전물이 관찰됨, C = 1주일 후 침전물이 관찰됨, D = 1일 후 침전물이 관찰됨, F = 1일 미만 후 침전물이 관찰됨.

표 1

[0117]

화합물	용매	용매 물 함량(ppm)			
		300	1000	2000	3000
MPE-Sn-(OtBu) ₃	1	A	A	A	A
MTBE-Sn-(OtBu) ₃	1	A	A	A	A
MOE-Sn-(OtBu) ₃	1	A	A	A	A
THP-Sn-(OtBu) ₃	1	A	A	B	A
MOM-Sn-(OtBu) ₃	1	A	A	F	F
mTHP-Sn-(OtBu) ₃	1	B	B	D	D
MPE-Sn-(OtBu) ₃	2	A	A	A	
MTBE-Sn-(OtBu) ₃	2	A	F	F	F
MOE-Sn-(OtBu) ₃	2	F			
THP-Sn-(OtBu) ₃	2	A	A	B	
MOM-Sn-(OtBu) ₃	2	A	C	C	
mTHP-Sn-(OtBu) ₃	2	D	D	D	

[0118] 표 1에 나타난 R¹OR²SnL₃ 조성의 경우, 하나 초과인 탄소 원자를 갖는 R¹ 및/또는 R² 기를 갖는 하이드로카빌 리간드를 갖는 화합물은 메톡시-메틸 주석 트리스(tert-부톡사이드) 조성보다 물 수준이 높은 용액에서 침전에 대해 더 큰 안정성을 갖는 것으로 관찰되었다.

[0119]

실시예 3: 레지스트 코팅, 필름 처리 및 이미지 형성

[0120]

본 실시예는 실시예 1의 $R^1OR^2SnL_3$ 화합물을 포함하는 방사선 패턴화가능 코팅 또는 필름의 형성, 용해도 및 패턴화를 보여준다.

[0121]

필름 용해도

[0122]

실시예 1의 $R^1OR^2SnL_3$ 화합물 중 일부를 선택하여 구성된 일련의 용액은 적절한 양의 유기주석 화합물을 제어된 물 농도를 갖는 몇 가지 용매에 용해하여 0.05M [Sn] 용액을 형성함으로써 제조되었다. 그 다음, 열적 산화물/Si 기판(~100 nm SiO_x)에 용액을 회전 코팅하여 코팅을 준비했다. 코팅은 100°C에서 120초간 또는 150°C에서 120초간 베이킹하였다.

[0123]

베이킹된 코팅을 다양한 현상액에 담가 용해도를 평가했다. 현상액 A 내지 M이 사용되었으며 표 2에 확인되어 있다. 용해도는 남아 있는 필름 두께를 위해 현상된 후의 기판을 시각적으로 검사하여 평가되었다. 필름 용해도는 남아 있는 필름 두께에 따라 A에서 F까지의 척도로 등급화되었으며, A = 완전히 용해됨(즉, 실질적으로 필름이 남아 있지 않음), B = 대부분 용해되지만 일부 잔류물이 남음, C = 부분적으로 용해됨, D = 대부분 용해되지 않음, F = 두께 손실이 관찰되지 않음을 나타낸다.

[0124]

표시된 유기주석 조성물은 4-메틸-2-펜탄올(용매 1), n-프로판올(용매 2) 또는 tert-아밀 알코올(용매 3)에 용해되었다. 각 샘플에는 유기주석 화합물을 첨가하기 전에 용매에 조절된 양의 물을 첨가하여 칼-피서 적정법으로 측정 시 낮은(300 ppm H_2O), 중간(2000 ppm H_2O), 높은(4000 ppm H_2O) 물 농도를 얻었다.

[0125]

표 3 및 표 4는 각각 100°C에서 120초 동안, 150°C에서 120초 동안 베이킹된 필름의 용해도를 보여준다.

표 2

[0126]

현상액	화학물질
A	2-헥타논
B	2-헥타논 중 10% HCOOH
C	프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 중 10% 아세트산
D	PGMEA 중 5% 아세트산
E	n-프로판올
F	2.38% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(aq.) - 이 샘플은 현상 후 순수한 물로 행군다.
G	10% 포름산(aq.)
H	70/30 (부피 기준) PGMEA/프로필렌 글리콜 메틸 에테르
I	물
J	4-메틸-2-펜탄올
K	10% 아세트산(aq.)
L	헥산
M	톨루엔

표 3

[0127]

레지스트 $ROR^1-Sn-(OtBu)_3$ 화합물	레지스트 용매	현상액	용매 물 농도	필름 용해도
MOM	2	A	낮음	F
MOM	2	A	높음	F
MOM	2	B	낮음	A
MOM	2	B	높음	A
MOM	2	C	낮음	A
MOM	2	C	높음	A
MOE	1	A	중간	F
MOE	3	A	높음	F

MOE	2	A	높음	D
MOE	1	B	중간	F
MOE	3	B	높음	F
MOE	2	B	높음	B
MOE	1	C	중간	D
MOE	3	C	높음	F
MOE	2	C	높음	B
MOE	1	E	중간	F
MOE	3	E	높음	F
MOE	2	E	높음	B
MOE	1	F	중간	D
MOE	3	F	높음	A
MOE	2	F	높음	A
MOE	1	G	중간	F
MOE	3	G	높음	B
MOE	2	G	높음	A
MOE	1	J	중간	F
MOE	3	J	높음	F
MOE	2	J	높음	C
MOE	1	K	중간	F
MOE	3	K	높음	B
MOE	2	K	높음	B
THP	1	A ^a	낮음	A
THP	1	D	낮음	A
THP	1	F	낮음	A
THP	1	G	낮음	A
THP	1	H	낮음	A
THP	1	I	낮음	A
THP	1	L ^a	낮음	F
THP	1	M ^a	낮음	F
mTHP	1	A	낮음	A
mTHP	1	D	낮음	B
mTHP	1	I	낮음	B
mTHP	1	M	낮음	F

[0128] a) 이 샘플에 대해서는 베이크를 수행하지 않았음.

표 4

레지스트 ROR'-Sn-(OtBu) ₃ 화합물	레지스트 용매	현상액	용매 물 농도	필름 용해도
THP	1	A	낮음	A
THP	1	F	낮음	A
THP	1	G	낮음	A
THP	1	H	낮음	A
THP	1	I	낮음	A
THP	1	K	낮음	A
THP	1	D	낮음	A
THP	2	D	낮음	A
mTHP	1	A	낮음	B
mTHP	1	D	낮음	B
mTHP	1	I	낮음	B
mTHP	1	M	낮음	F
MOM	2	A	높음	F
MOM	2	K	높음	F

[0130] 표 3 및 표 4에서 볼 수 있듯이, MOE 기반 필름은 비극성 용매(예: 톨루엔, 헥산)를 제외한 대부분의 용매에서 높은 용해도를 보였다. 이와 달리, MOM 기반 필름을 포함하는 비교예는 100℃에서 비수용성 산성 현상액(예: PGMEA 중 10% 아세트산)에만 용해성을 보였다. 150℃에서 MOM 기반 필름은 시험 용매에 불용성이 되었지만, MOE 기반 필름은 150℃에서 가용성 상태를 유지했다. MOE 기반 필름은 베이킹 후 높은 용해도를 가지므로 코팅의 비조사 영역을 제거할 수 있어 네거티브 톤 패턴 거동이 향상되고, 따라서 스킵과 같은 결함이 감소할 수 있다. 흥미롭게도, MOE 기반 필름은 150℃에서 필름을 베이킹한 후에도 물에 용해될 수 있다. 마찬가지로, 고리형 에테르 하이드로카빌 리간드 THP와 mTHP를 포함하는 필름은 MOM 기반 필름에 비해 100℃와 150℃ 조건에서 모두 극성 용매에 높은 용해도를 보인다. 두 개 이상의 탄소 원자에 R¹ 및/또는 R² 기를 갖는 하이드로카빌 리간드를 갖는 화합물의 용해도가 향상되면 유기주석 포토레지스트의 사용 가능한 공정 창이 개선되고 더 높은 처리 온도 및 대안적인 현상액의 사용이 가능해진다.

[0131] 대비

[0132] 칼 피서 적정법으로 측정된 300 ppm H₂O를 포함하는 4-메틸-2-펜탄올에 적절한 양의 THP-Sn-(OtBu)₃ 전구체를 용해하고 완전히 혼합하여 THP-Sn-(OtBu)₃의 0.05 M [Sn] 용액을 제조했다. 전구체 용액을 스핀 코팅을 통해 SOG(Spin-on-Glass) 코팅된(10 nm) 실리콘 웨이퍼에 침착하여 24.0 ± 0.4 nm 건조 필름 두께를 달성했다. 코팅 침착 및 형성 후, 웨이퍼를 100℃에서 60초 동안 베이킹하였다. 패턴화된 EUV 방사선에 대한 노출은 대비 배열을 생성하기 위해 개방형 프레임에서 작동하는 ASML NXE3400C EUV 스캐너에서 수행되었다. 노광된 샘플을 140℃, 160℃, 및 180℃의 온도에서 베이킹한 다음 PGMEA 용액 중의 5% 아세트산을 이용해 현상했다. 마지막으로, 필름을 250℃에서 베이킹하여 현상액 잔여물을 제거하고 패턴을 조밀하게 만들었다. 노광된 패턴 각각의 두께는 엘립소미터법을 통해 측정된 다음, 선량에 따라 플롯팅하여 도 19에 대비 곡선을 생성하였으며, 아래 표 5에 요약된 데이터는 플롯에서 얻은 선량 대 겹(Dg) 및 초기 증가 시 선량(D₀)이다.

표 5

노광후 베이킹 온도 (°C)	Dg (mJ/cm ²)	D ₀ (mJ/cm ²)	대비 값
140	44.32	21.24	3.13
160	28.81	12.52	2.76
180	12.52	5.92	3.08

[0134] 실시예 4: 방사선 분해 유도 열분해

[0135] 본 실시예는 산소 치환 하이드로카빌 리간드를 포함하는 조성물에 대한 노광후 베이킹 공정 중 탄소 손실이 개선되는 것을 보여준다.

[0136] THP-Sn-(OtBu)₃(전구체 1), mTHP-Sn-(OtBu)₃(전구체 2) 및 n-부틸-Sn-(OtAm)₃를 사용하여 세 가지 레지스트 용액을 제조했으며, 여기서 OtAm은 tert-아밀 알코올의 알콕사이드이다. 메틸 이소부틸 카비놀(MIBC) 중의 전구체 1을 포함하는 용액을 0.04M의 [Sn] 농도로 제형화하고, 1-프로판올 중의 전구체 2를 포함하는 용액을 0.028M의 [Sn] 농도로 제형화하였다. 점도와 휘발성의 차이로 인해 스핀 코팅 후 유사한 두께를 갖는 레지스트 필름을 얻기 위해 서로 다른 농도를 제조하였다. 또한, MIBC 에서 [Sn] 농도 0.05M로 제형화된 n-부틸-Sn-(OtAm)₃를 포함하는 비교예도 제조하였다.

[0137] 레지스트 용액을 약 24 nm 두께의 필름을 얻는 조건에서 스핀 코팅하였다. 침착 후, 각 웨이퍼는 샘플의 건조를 완료하기 위해 100℃에서 60초 동안 침착후 베이킹 과정을 거쳤다. 그 다음 웨이퍼는 ASML TwinScan NXE 3400 노광 도구를 사용하여 웨이퍼 전체에 서로 다른 선량으로 개방형 프레임 노출 패턴 배열을 생성하여 노광시켰다. 그 다음 웨이퍼를 180℃에서 60초 동안 노광후 베이킹 과정을 거쳤다. 노광후 베이킹 후, 각 웨이퍼의 각 패턴을 FTIR 분광법을 사용하여 분석하여 C-H 스트레치의 흡광도에 해당하는 피크 면적(2800cm⁻¹에서 3000cm⁻¹까지의 영역)을 측정하여 각 패턴에 남아 있는 탄소의 양을 측정했다. 그 다음 측정된 피크 면적은 동일 웨이퍼 상의 노출되지 않은 영역의 피크 면적으로 정규화되어 상대적인 피크 면적을 계산했다. 상대적인 피크

면적을 선량에 따라 플롯팅하여 도 20에 나타냈다.

[0138] 도 20에서 도시된 바와 같이, 모든 경우에서 C-H 흡광도에 해당하는 피크 면적은 선량이 증가함에 따라 감소한다. 즉, EUV 방사선에 노광시킨 후 베이킹하면 노출된 영역의 탄소 함량이 손실된다. 전구체 1과 전구체 2로부터 침착된 레지스트 필름의 경우, 노광 및 베이킹 후 손실되는 탄소의 양이 비교예의 경우보다 더 많다. 전구체 1과 전구체 2로부터 제조된 레지스트의 경우 선량에 따른 탄소 손실률(즉, 선량에 대한 상대적인 피크 면적의 감소)이 크게 개선되었으며, 전구체 2의 경우 가장 높은 비율을 나타냈다. 예를 들어, 20 mJ/cm²의 선량 및 180 °C에서 60초 동안 2차 베이킹 후, 전구체 1에는 약 70%의 탄소가 남아 있고 전구체 2에는 약 55%가 남아 있다. 이와 대조적으로, 비교예에서는 동일한 조건에서 약 85%의 탄소가 남아 있다. 일반적으로 더 높은 탄소 손실률은 EUV 노광 및 노광후 베이킹 이후 Sn-C 결합 절단이 더 효율적임을 나타내며, 이는 다시 더 높은 대비, 더 낮은 선량 및 향상된 패터닝으로 이어질 수 있다.

[0139] 또한, 전구체 2에서 침착된 레지스트 필름의 탄소 손실률이 가장 큰 것으로 나타났다. 이 결과는 Sn에 결합된 3차 C 및 하이드로카빌 리간드의 산소를 갖는 유기주석 레지스트가 탄소 손실률을 향상시킴을 시사한다.

[0140] **실시예 5: 혼합 조성**

[0141] 본 실시예는 32nm 피치에 16nm 라인을 갖는 패턴 이미지를 생성할 때 혼합된 레지스트 필름에 대한 선량(선량 대 크기)의 효과를 보여준다. 혼합물 1 내지 9와 비교 혼합물은 표 6에 나열된 전구체를 사용하여 제조되었다. 혼합물을 제조하는 데 사용된 몰 비율과 용매는 표 7에 나타나 있다.

표 6

[0142]

성분	전구체
A	tert-부틸-Sn-(OtAm) ₃
B	메틸-Sn-(OtAm) ₃
C	에틸-Sn-(OtAm) ₃
화합물 1	THP-Sn-(OtBu) ₃
화합물 2	mTHP-Sn-(OtBu) ₃

표 7

[0143]

레지스트 혼합물	조성	용매
혼합물 1	65 % A 15 % C 20 % 화합물 1	50% MIBC 50% 1-프로판올
혼합물 2	65 % A 25 % C 10 % 화합물 1	50% MIBC 50% 1-프로판올
혼합물 3	70 % A 10% B 20 % 화합물 1	50% MIBC 50% 1-프로판올
혼합물 4	70 % A 20 % B 10 % 화합물 1	50% MIBC 50% 1-프로판올
혼합물 5	80% A 20% 화합물 2	1-펜탄올
혼합물 6	75% A 15% B 10% 화합물 2	45% MIBC 55% 1-프로판올
혼합물 7	65% A 15% B 20% 화합물 2	45% MIBC 55% 1-프로판올

혼합물 8	70% A 20% B 10% 화합물 2	45% MIBC 55% 1-프로판올
혼합물 9	60% A 20% B 20% 화합물 2	45% MIBC 55% 1-프로판올
비교 혼합물	80% A 20% B	MIBC

[0144] 혼합물 1 내지 9와 비교 혼합물을 10nm SOG 코팅된 Si 웨이퍼에 스핀 코팅한 다음, 100℃에서 60초 동안 침착후 베이킹 공정을 거쳐 약 24nm 두께의 레지스트 필름을 형성했다. 레지스트 코팅된 웨이퍼는 ASML TwinScan NXE 3400 노광 도구를 사용하여 서로 다른 선량으로 각 웨이퍼에 걸쳐 필드 배열을 노출시켜 EUV 방사선에 노광시켰다. EUV 노광 후, 각 웨이퍼는 160℃, 170℃, 180℃, 190℃ 또는 200℃의 온도에서 60초 동안 노광후 베이킹 과정을 거쳤고, 그 다음 PGMEA 중 5% 아세트산을 사용하여 현상했다. 그 다음 웨이퍼를 250℃에서 60초간 딱딱하게 베이킹했다.

[0145] 32nm 피치 상의 16nm 라인(16p32)에 해당하는 선량 대 크기(DtS)는 히타치 CDSEM을 사용하여 웨이퍼를 분석하여 결정되었다. 각 16p32 피치의 임계 치수(CD)를 측정하여 필드의 선량에 대해 플롯팅하고 DtS를 보간하였다. 어떤 경우에는 DtS 값이 테스트된 조건 밖에 있었고 해당 DtS 값은 테스트된 최소 사용량보다 낮은 것으로 나타났다. 결과는 표 8에 나타나 있다.

표 8

[0146]

	선량 대 크기 (16p32, mJ/cm ²)				
	노광후 베이킹 온도				
레지스트 혼합물	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃
혼합물 1		64.1	54	44.5	35.1
혼합물 2		72.4	59.8	49.1	36.3
혼합물 3		74.7	60.5	49.7	38.9
혼합물 4		73	56.5	46.7	36.4
혼합물 5	68.9		64.2	53.8	45.2
혼합물 6	70.6		56	41.5	31.8
혼합물 7	65.7		48.3	31.3	< 30
혼합물 8	70.2		51.2	35.1	< 30
혼합물 9	65.6		44.1	< 30	< 30
비교예			58.9	47	39.6

[0147] 화합물 1과 2를 포함하는 대부분의 혼합물은 180℃ PEB에서 대조 혼합물에 비해 비교예보다 낮은 선량 대 크기 값을 얻었다. 더 높은 온도에서는 훨씬 더 낮은 선량 대 크기 값이 얻어졌다.

[0148] **실시예 6: 비혼합 조성**

[0149] 에테르 기반 리간드를 갖는 유기주석 레지스트의 감도가 향상되었음을 보여주기 위해, 사이클로펜틸Sn(OtAm)₃ 전구체로 제조된 레지스트 필름과 THPSn(OtBu)₃ 전구체로 제조된 레지스트 필름의 리소그래피 성능을 직접 비교했다. 전구체를 MIBC에 용해하여 0.05 M 사이클로펜틸Sn(OtAm)₃ 및 0.04 M THPSn(OtBu)₃를 얻었다. 그 다음 샘플을 10nm SOG 코팅된 Si 웨이퍼에 스핀 코팅한 다음 100℃에서 60초 동안 도포후 베이킹을 거쳐 약 24nm 두께의 레지스트 필름을 형성했다. 레지스트 코팅된 웨이퍼는 ASML TwinScan NXE 3400 노광 도구를 사용하여 서로 다른 선량으로 각 웨이퍼에 걸쳐 필드 배열을 노출시켜 EUV 방사선에 노광시켰다. EUV 노광 후, 각 웨이퍼는 60초 동안 180℃의 온도에서 노광후 베이킹 과정을 거쳤고, 그 후 PGMEA 중 5% 아세트산을 사용하여 현상했다. 그 다음 웨이퍼를 250℃에서 60초간 딱딱하게 베이킹했다.

[0150] 32nm 피치 상의 16nm 라인(16p32)에 해당하는 선량 대 크기(DtS)는 히타치 CDSEM을 사용하여 웨이퍼를 분석하여 결정되었다. 각 16p32 피치의 임계 치수(CD)를 측정하여 필드의 선량에 대해 플롯팅하고 DtS를 보간하였다. 어떤 경우에는 DtS 값이 테스트된 조건 밖에 있었고 해당 DtS 값은 테스트된 최소 사용량보다 낮은 것으로 나타났다.

다. 결과는 표 8에 나타나 있다.

표 9

[0151]

레지스트 RSnL ₃	용매	선량 대 크기(16p32, mJ/cm ²)
사이클로헥틸-Sn-(OtAm) ₃	MIBC	88.8
THP-Sn-(OtBu) ₃	MIBC	44.9

[0152]

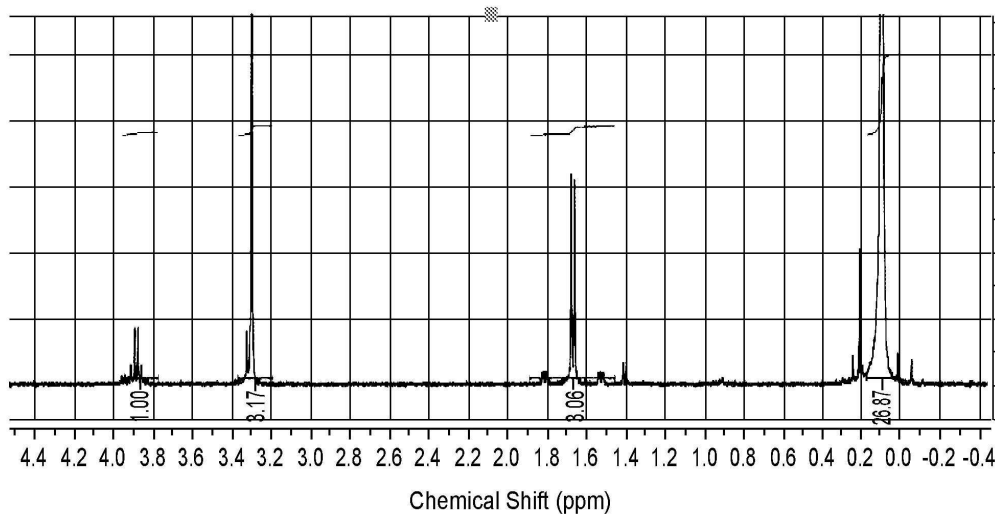
표 9에서 나타난 바와 같이, Sn에 결합된 알킬기 내의 산소 원자의 존재는 Sn에 결합된 치환되지 않은 고리형 알킬기의 경우보다 훨씬 낮은 선량 대 크기 값에 해당한다.

[0153]

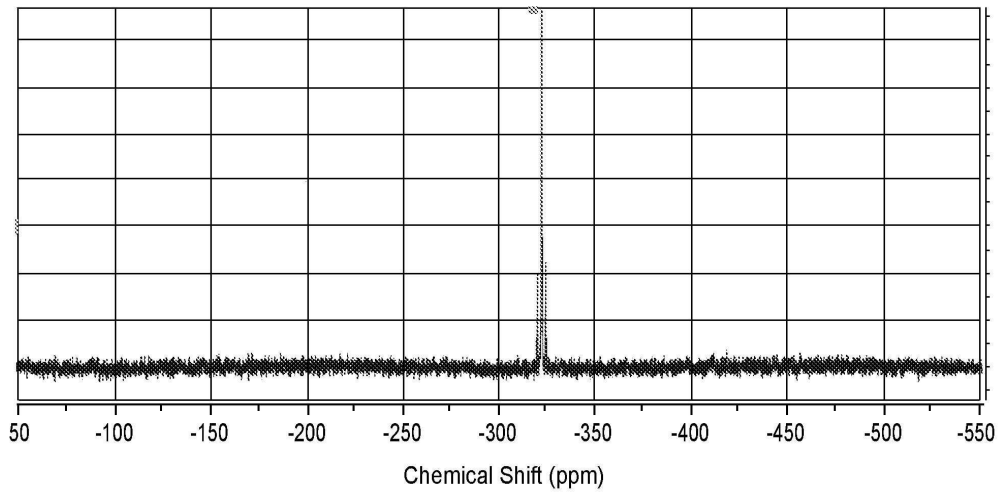
상기 구현예는 설명을 위한 것일 뿐 제한을 위한 것은 아니다. 추가적인 구현예는 청구범위에 포함된다. 또한, 본 발명은 특정 구현예를 참조하여 설명되었지만, 당업자라면 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않고도 형태 및 세부 사항을 변경할 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다. 상기 문헌을 참조로 포함한다는 것은 본 명세서에 명시된 내용에 반하는 주제가 통합되지 않도록 제한된다. 구체적인 구조, 조성 및/또는 공정이 본 명세서에서 구성 요소, 요소, 성분 또는 기타 구획과 함께 기술되어 있는 경우, 본 명세서에 기술된 내용은 구체적인 구현예, 특정 구성 요소, 요소, 성분, 기타 구획 또는 이들의 조합을 포함하는 구현예 뿐만 아니라 이러한 특정 구성 요소, 성분 또는 기타 구획 또는 이들의 조합으로 본질적으로 이루어진 구현예를 포함하는 것으로 이해되어야 하며, 이는 달리 구체적으로 표시되지 않는 한 논의에서 제안된 바와 같이 주제의 기본적인 본질을 변경하지 않는 추가 특징을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 "약"이라는 용어는 당업자가 특정 맥락에서 이해할 수 있는 관련 값의 예상 불확실성을 의미한다.

도면

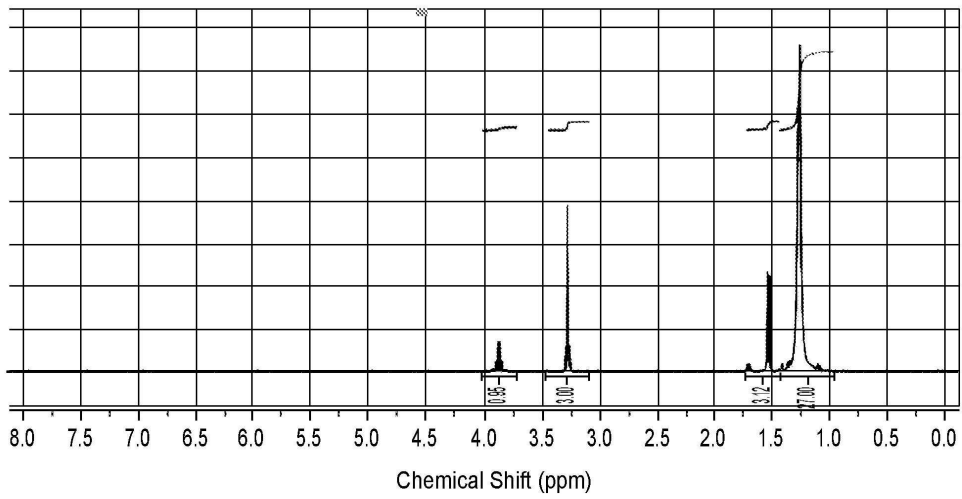
도면1



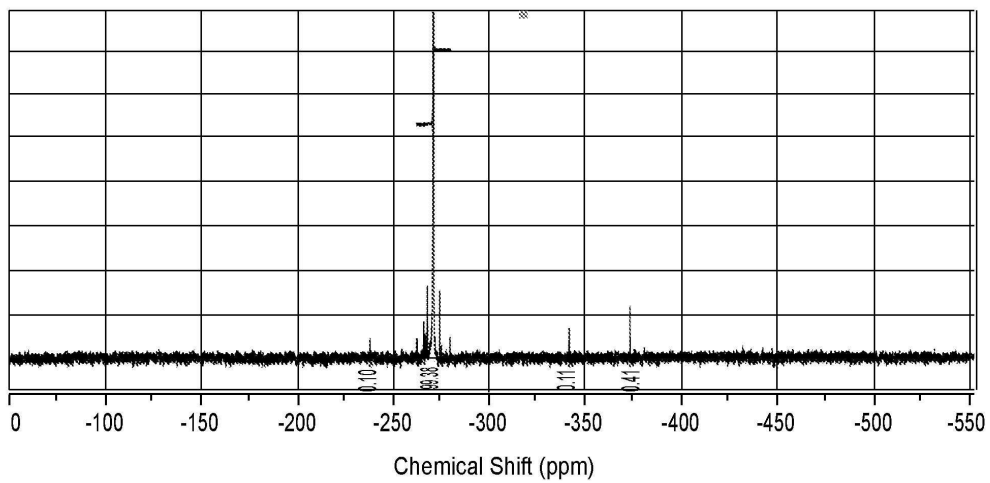
도면2



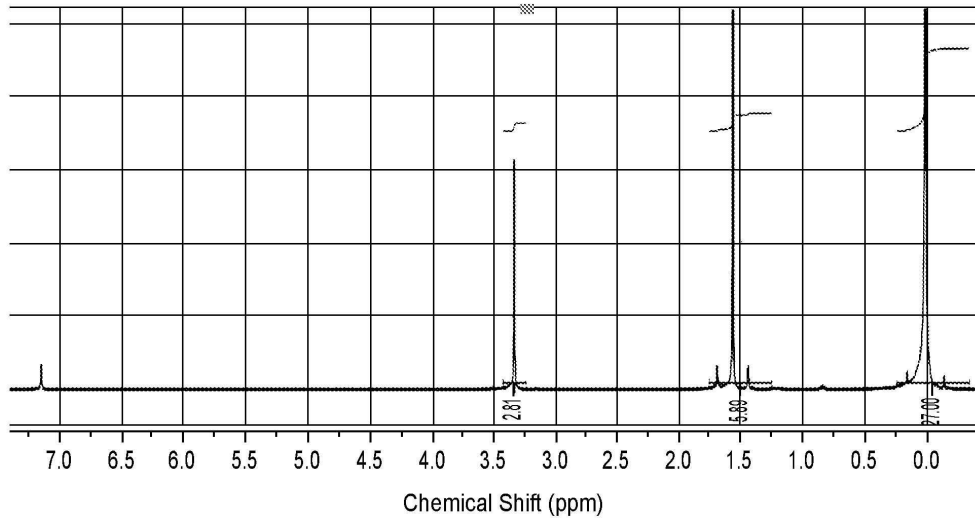
도면3



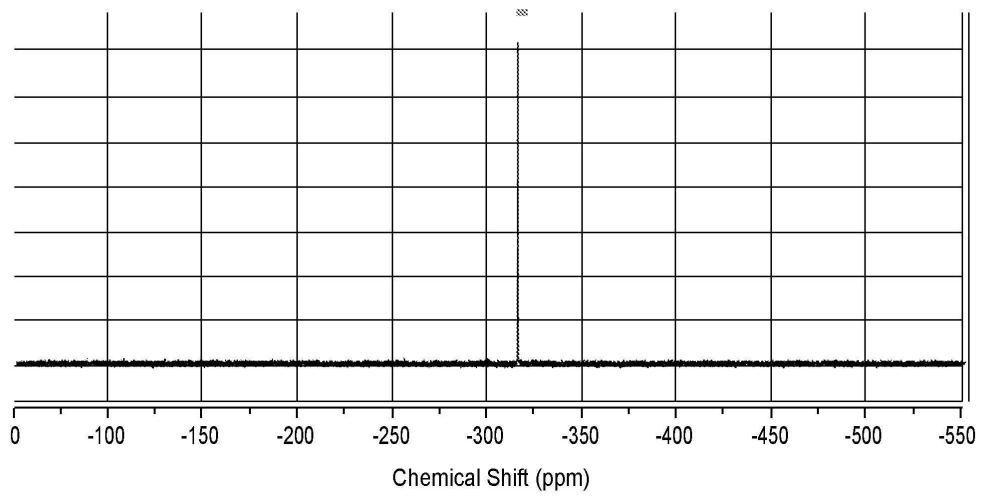
도면4



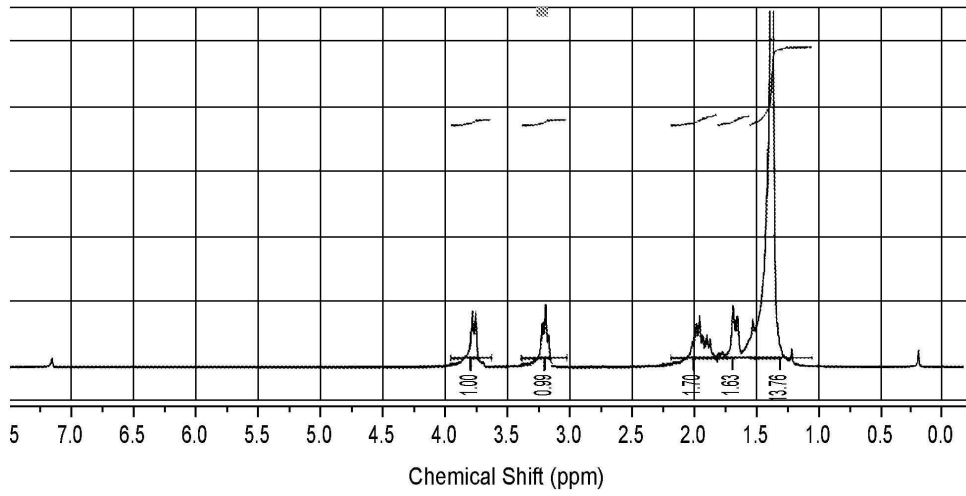
도면5



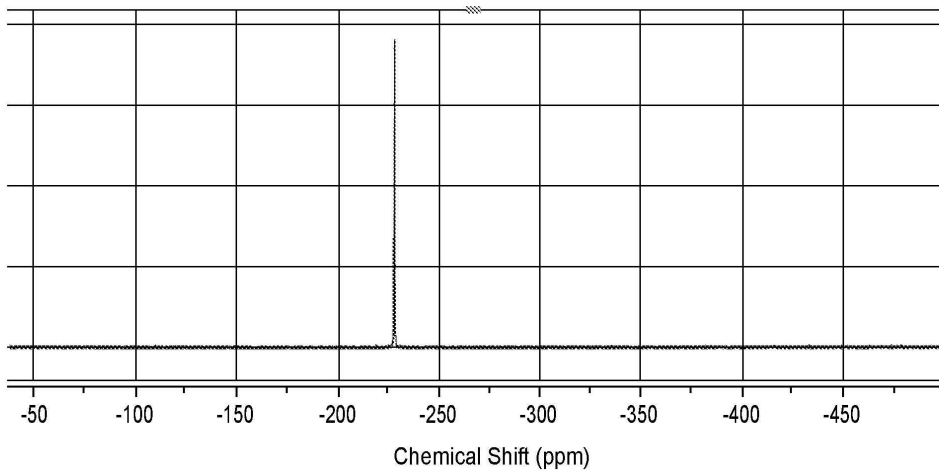
도면6



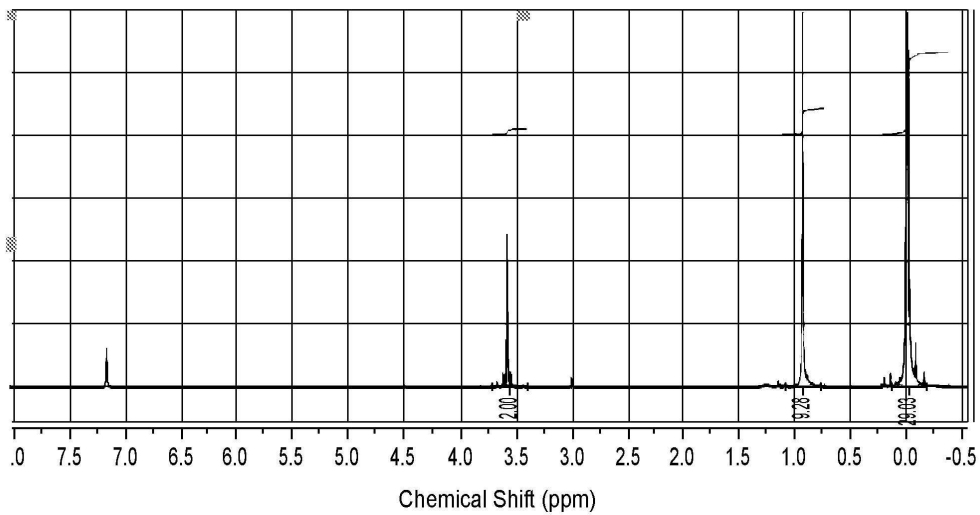
도면7



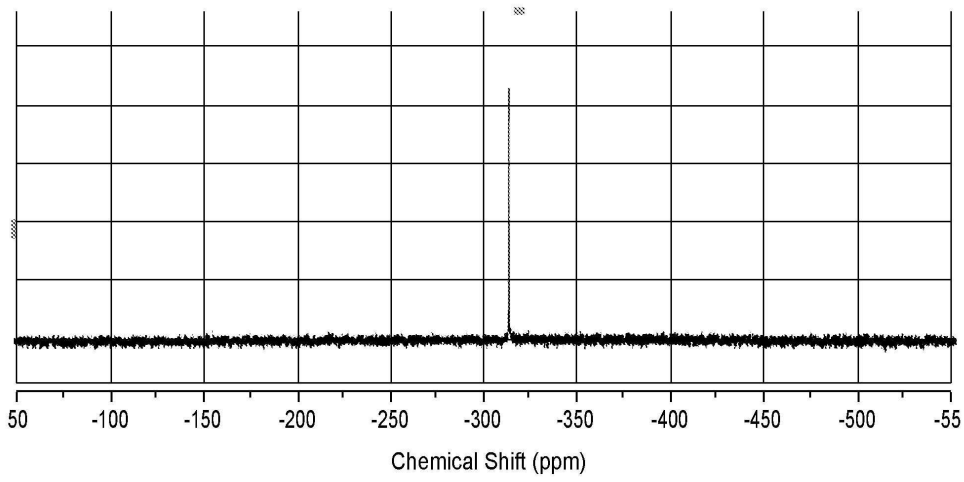
도면8



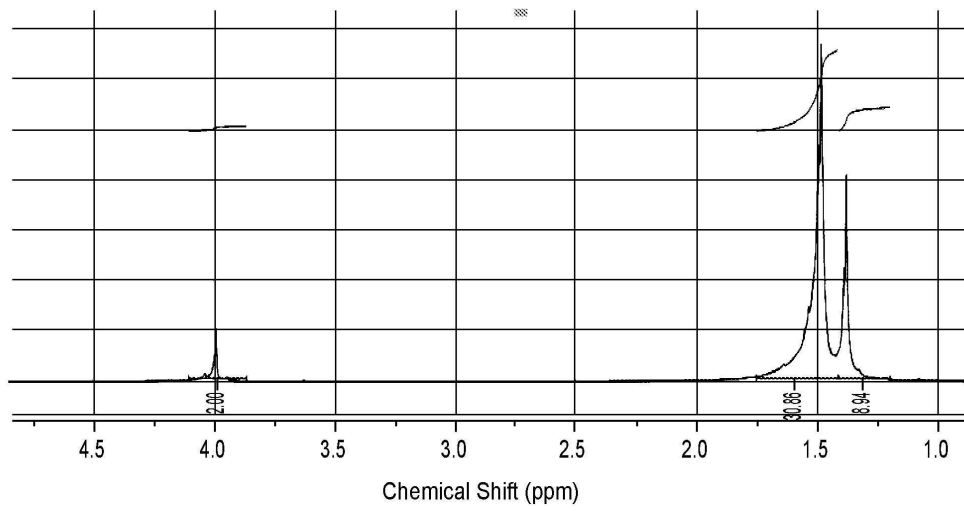
도면9



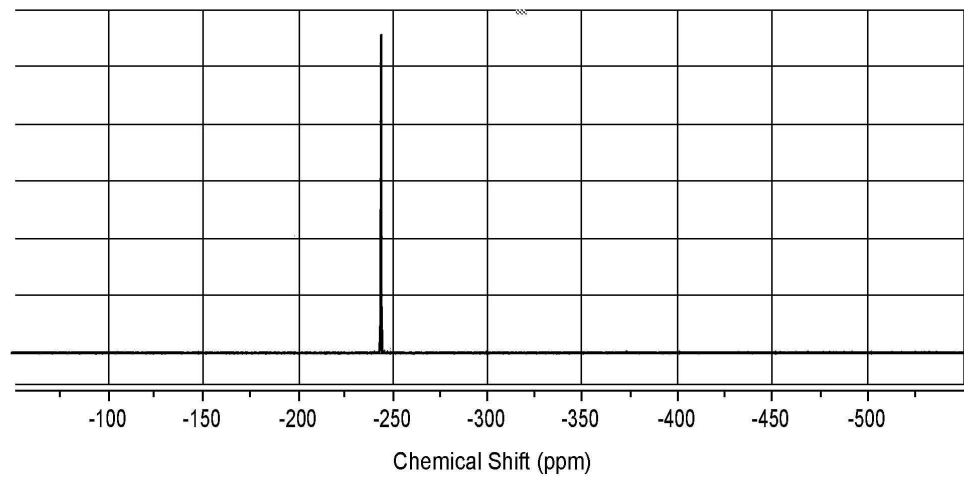
도면10



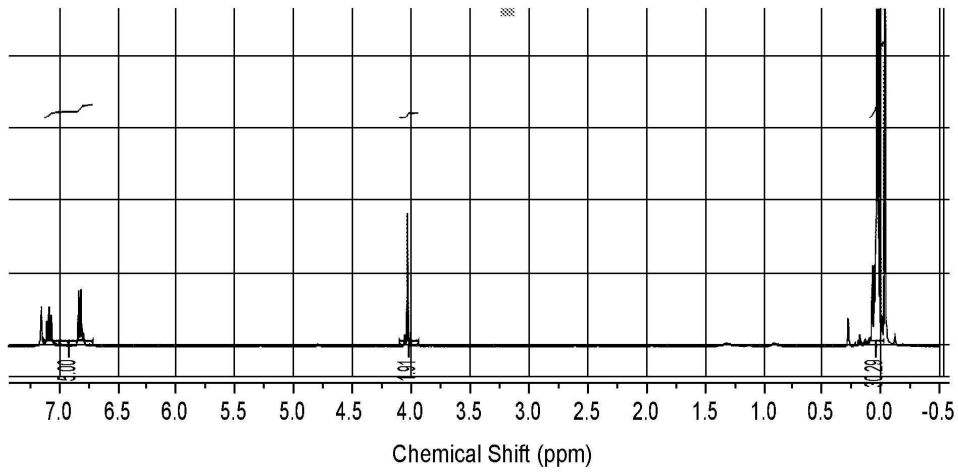
도면11



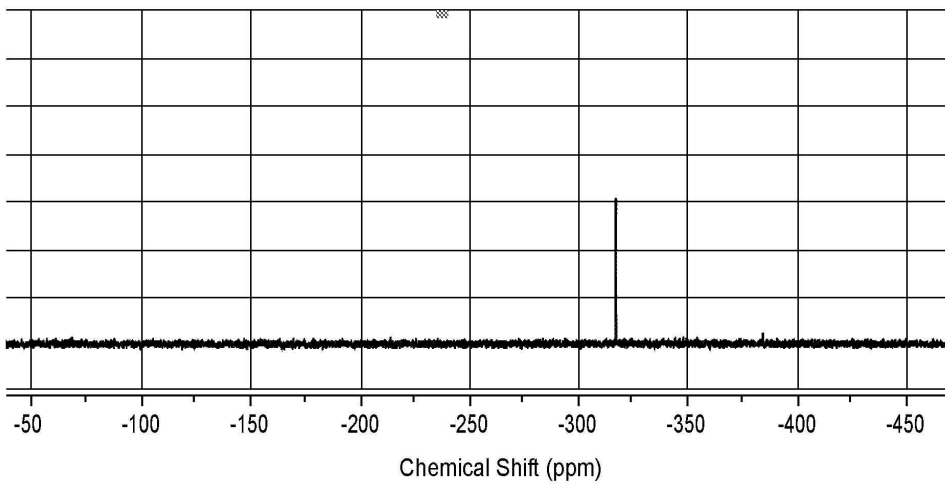
도면12



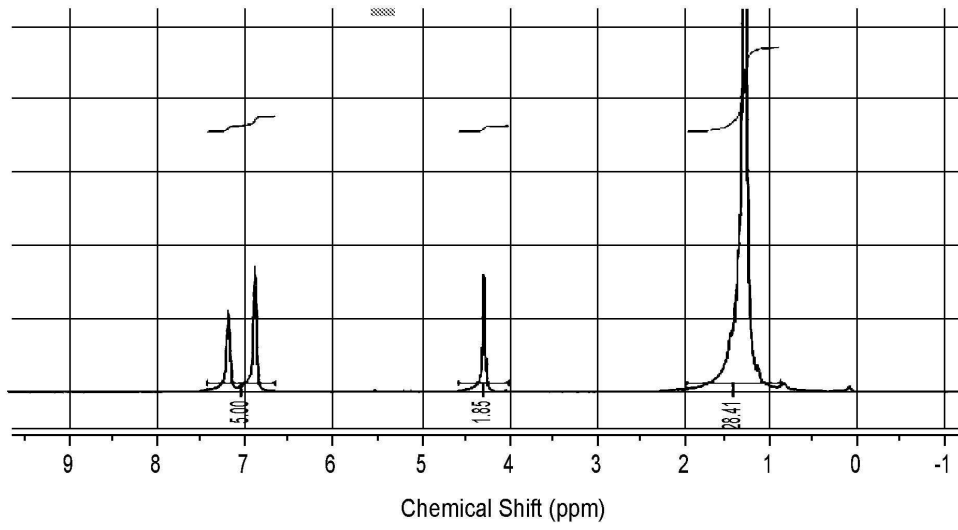
도면13



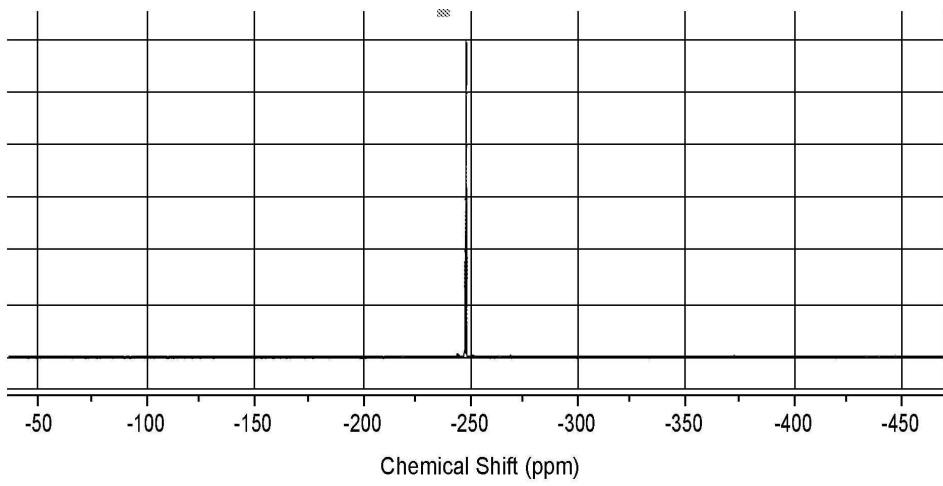
도면14



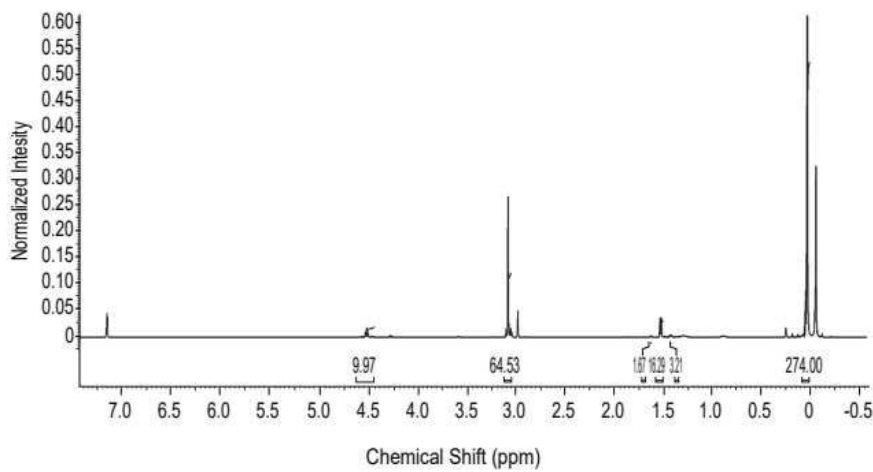
도면15



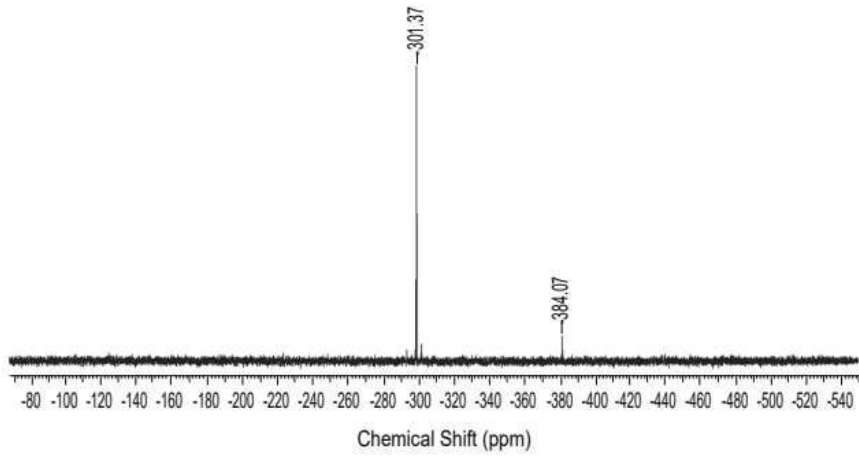
도면16



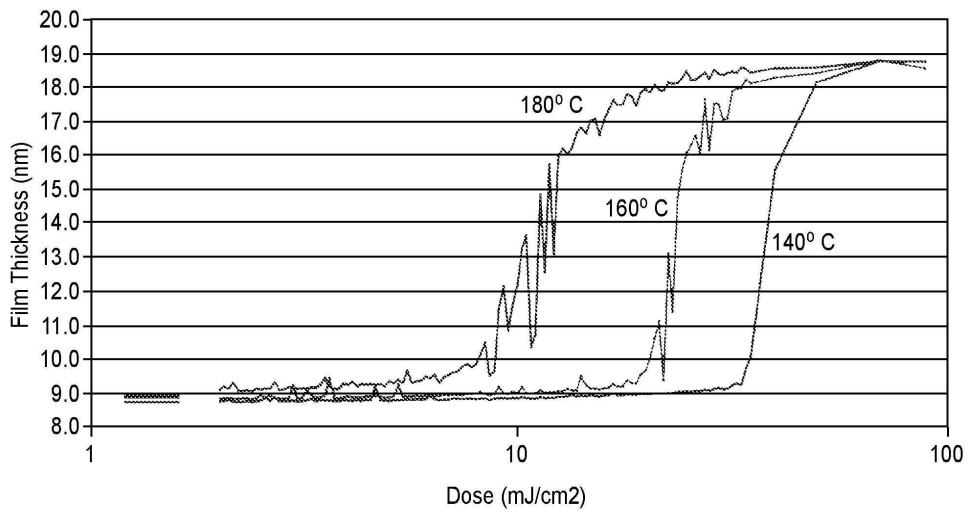
도면17



도면18



도면19



도면20

