



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202300497 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：111121492

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 09 日

(51)Int. Cl.：

C07F7/22 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)****G03F7/075 (2006.01)****G03F7/16 (2006.01)****G03F7/20 (2006.01)****B82Y40/00 (2011.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2021/06/15

美國

63/210,769

2022/02/28

美國

17/682,639

(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：伊列克 羅伯特 E JILEK, ROBERT E. (US)；蔣凱 JIANG, KAI (CN)；納拉辛翰

安瑞特 K NARASIMHAN, AMRIT K. (US)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：42 項 圖式數：8 共 53 頁

(54)名稱

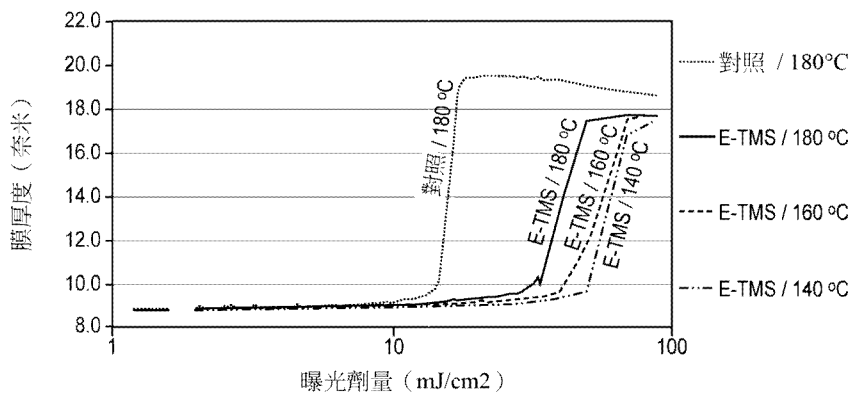
具有含矽／鍺配位基的有機錫圖案化材料、前驅物組成物、及合成方法

(57)摘要

如本文所述，光敏組成物包含 RSnL_3 ，其中 R 為具有 1 至 20 個碳原子及一或多個矽及／或鍺雜原子的烴基配位基，L 為乙炔化物配位基 ($-\text{C}\equiv\text{CA}$ ，其中 A 為具有 0 至 6 個碳原子的甲矽烷基或具有 1 至 10 個碳原子的有機基團)。闡述了方法，其中藉由使 RX (其中 X 為鹵素) 及 MSnL_3 (其中 M 為鹼金屬、鹼土金屬或假鹼土金屬，L 為乙炔化物或二烷基醯胺) 反應來合成光敏組成物。輻射敏感組成物對於例如使用極紫外線光的基於輻射的圖案化而言是有效的。

As described herein, photosensitive composition comprises RSnL_3 , where R is a hydrocarbyl ligand with 1-20 carbon atoms and one or more silicon and/or germanium heteroatoms and L is an acetylide ligand ($-\text{C}\equiv\text{CA}$, where A is a silyl group with 0 to 6 carbon atoms or an organo group with 1 to 10 carbon atoms). Methods are described wherein photosensitive compositions are synthesized by reacting RX, where X is a halogen, and MSnL_3 , where M is an alkali metal, alkali earth metal or a pseudo-alkali earth metal, L is an acetylide or a dialkylamide. The radiation sensitive compositions are effective for radiation based patterning, such as with EUV light.

指定代表圖：



第 6 圖

【發明摘要】

【中文發明名稱】具有含矽／鍺配位基的有機錫圖案化材料、前驅物組成物、及合成方法

【英文發明名稱】 ORGANOTIN PATTERNING MATERIALS WITH LIGANDS HAVING SILICON/GERMANIUM, PRECURSOR COMPOSITIONS, AND SYNTHESIS METHODS

【中文】

如本文所述，光敏組成物包含 RSnL_3 ，其中R為具有1至20個碳原子及一或多個矽及／或鍺雜原子的烴基配位基，L為乙炔化物配位基（ $-\text{C}\equiv\text{CA}$ ，其中A為具有0至6個碳原子的甲矽烷基或具有1至10個碳原子的有機基團）。闡述了方法，其中藉由使RX（其中X為鹵素）及 MSnL_3 （其中M為鹼金屬、鹼土金屬或假鹼土金屬，L為乙炔化物或二烷基醯胺）反應來合成光敏組成物。輻射敏感組成物對於例如使用極紫外線光的基於輻射的圖案化而言是有效的。

【英文】

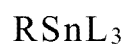
As described herein, photosensitive composition comprises RSnL_3 , where R is a hydrocarbyl ligand with 1-20 carbon atoms and one or more silicon and/or germanium heteroatoms and L is an acetylide ligand ($-\text{C}\equiv\text{CA}$, where A is a silyl group with 0 to 6 carbon atoms or an organo group with 1 to 10 carbon atoms). Methods are described wherein photosensitive

compositions are synthesized by reacting RX , where X is a halogen, and $MSnL_3$, where M is an alkali metal, alkali earth metal or a pseudo-alkali earth metal, L is an acetylide or a dialkylamide. The radiation sensitive compositions are effective for radiation based patterning, such as with EUV light.

【指定代表圖】：第6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】 具有含矽／鍺配位基的有機錫圖案化材料、前驅物組成物、及合成方法

【英文發明名稱】 ORGANOTIN PATTERNING MATERIALS WITH
LIGANDS HAVING SILICON/GERMANIUM, PRECURSOR
COMPOSITIONS, AND SYNTHESIS METHODS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於單有機錫三醯胺（mono-organotin triamide）、單有機錫三乙炔化物（mono-organotin triacetylide）或單有機錫三氧化物之組成物，其中有機基團係定義為含有矽或鍺雜原子的烴基。本發明更關於水解產物、該等組成物之合成以及進行輻射圖案化（radiation patterning）的方法。

【先前技術】

【0002】 有機金屬化合物係為薄膜的沉積提供溶液及蒸氣形式的金屬離子。有機錫化合物提供高的極紫外線（extreme ultraviolet，EUV）吸收及輻射敏感的錫-配位基鍵（tin-ligand bond），可用於以微影方式（lithographically）圖案化薄膜。利用極紫外線輻射以不斷縮小的尺寸來製造半導體裝置需要具有寬的製程寬容度（wide process latitude）的新材料，以實現所需的圖案解析度及低缺陷密度。

【發明內容】

【0003】 在第一方案中，本發明係關於經改進的光敏組成物 RSnL_3 ，其中R為具有1至20個碳原子及一或多個矽或鍺雜原子的烴基配位基（hydrocarbyl ligand）。L係形成可水解的Sn-L鍵。在部分實施態樣中。L為乙炔化物配位基（ $-\text{C}\equiv\text{CA}$ ，其中A為具有0至6個碳原子的甲矽烷基（silyl group），或具有1至10個碳原子的有機基團，例如苯基）。在進一步的實施態樣中，光敏組成物具有表示為 $(\text{R}^4)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CR}^5_2$ 之R，其中n為0至8， R^4 及 R^5 獨立地為氫、鹵素或具有1至4個碳原子的烴基，L為可水解的配位基（hydrolysable ligand）。

【0004】 在另一方案中，本發明係關於一種生產 RSnL_3 的方法，其中R為具有1至20個碳原子及一或多個矽或鍺雜原子的烴基，L為可水解的配位基。該方法包括使RX（其中X為鹵素）與 MSnL_3 （其中M為鹼金屬、鹼土金屬或假鹼土金屬（pseudo-alkali earth metal））反應。通常，L為乙炔化物（ $\text{C}\equiv\text{CA}$ ，其中A為具有0至6個碳原子的甲矽烷基或具有1至10個碳原子的有機基團，例如苯基）或具有1至10個碳原子的二烷基醯胺，其中反應係形成具有Sn-C鍵的 RSnL_3 ，其中R為具有1至20個碳原子及一或多個矽及／或鍺雜原子的烴基配位基。

【0005】 在另一方案中，本發明係關於 RSnL_3 組成物及其配製物（formulation），該配製物作為用於沉積輻射敏感薄膜光阻的溶液前驅物。

【0006】 在另一方案中，本發明係關於用該等光敏組成物形成塗層的方法。

【0007】 在另一方案中，本發明係關於輻射及顯影經塗覆的薄膜以產生奈米結構化圖案（**nanostructured pattern**）的方法。一種圖案化有機金屬化合物的方法係包括在基板上形成塗層，其中形成塗層係包括沉積 RSnL_3 ，其中R為具有1至20個碳原子及一或多個矽或鍺雜原子的烴基，L為可水解的配位基；用輻射照射塗層以形成潛像（**latent image**）；以及根據該潛像顯影影像以形成具有奈米級特徵（**nanoscale feature**）的圖案化塗層。

【圖式簡單說明】

【0008】

第1圖為乙基三甲基甲矽烷基錫三（三甲基甲矽烷基乙炔化物）
（**ethyltrimethylsilyltin tris(trimethylsilylacetylide)**）

$[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{TMSA})_3]$ 的 ^{119}Sn NMR譜。

第2圖為乙基三甲基甲矽烷基錫三（三甲基甲矽烷基乙炔化物）
 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{TMSA})_3]$ 的 ^1H NMR譜。

第3圖為乙基三甲基甲矽烷基錫三（三級丁醇鹽）（**ethyltrimethylsilyltin tris(tert-butoxide)**） $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_3]$ 的 ^{119}Sn NMR譜。

第4圖為乙基三甲基甲矽烷基錫三（三級丁醇鹽）
 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_3]$ 的 ^1H NMR譜。

第5圖為E-TMS光阻配製物的膜厚度對旋轉速度的曲線圖。

第6圖為在選定的曝光後烘烤（**post-exposure bake**）溫度下處理的E-TMS光阻的對比曲線圖。

第7圖為在選定的曝光後烘烤溫度下處理的E-TMS光阻的線間距圖案（line-space pattern）的一組電子顯微鏡影像。

第8圖為針對用E-TMS光阻配製物所形成的膜與用對照光阻配製物所形成的膜，比較歸一化（normalized）傅立葉轉換紅外（Fourier Transform Infrared，FTIR）CH吸收度（absorbance）對烘烤溫度的曲線圖。

【實施方式】

【0009】已經有用具有矽／鍺原子的有機配位基合成了有機錫組成物，該等組成物提供了更大的輻射吸收的可能性以及在輻射之前更大的配位基穩定性，以促進基於輻射的圖案化。該等化合物被製備為具有可水解配位基的前驅物，其可經歷水解以形成可圖案化層。前驅物化合物通常具有易於輻射斷裂（radiation cleavage）的單個碳錫鍵，從而在輻射時形成虛像。形成C-Sn鍵的有機配位基係包括矽或鍺取代基，例如甲矽烷基，可例示 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SnL}_3$ 。此種化合物對極紫外線圖案化的適用性在下面的實施例中得到證明。

【0010】有機金屬光阻，特別是基於有機錫材料的彼等，係用作高性能極紫外線光阻（high performance EUV photoresist），其能夠實現高解析度、高保真度（high-fidelity）圖案的圖案化。該等材料通常可以作為負調光阻（negative tone photoresist），其中在顯影後保留照射區域，或者作為正調光阻，其中在顯影期間選擇性地去除照射區域。

【0011】Meyers（梅耶斯）等人於標題為「基於有機金屬溶液的高解析度圖案化組成物（Organometallic Solution Based High Resolution

Patterning Compositions)」的美國專利第9,310,684號及標題為「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)」的美國專利第10,228,618號(以下稱為'618專利)中闡述了可用作高解析度及高靈敏度光阻的輻射敏感有機錫組成物,該二個專利皆以引入方式併入本文中。通常,輻射敏感有機錫組成物係包含經由Sn-C鍵及/或Sn-羧酸鹽(Sn-carboxylate)鍵與Sn原子結合的有機配位基。本揭露闡述了新的富含矽/鍺的有機錫組成物,該組成物已經被發現,並且與不富含矽/鍺的有機錫組成物相比,可表現出經改進的圖案化及加工。

【0012】據信,有機錫材料暴露於極紫外線輻射及隨後的處理可以斷裂Sn-C鍵,並能夠在輻射區域形成新的Sn-O-Sn鍵及Sn-OH鍵。在S-C鍵斷裂後,Sn-O-Sn鍵及S-OH鍵濃度的增加係導致相對於未曝光的材料更加濃縮且親水的材料,從而在照射與未照射區域之間產生大的化學及顯影反差。為了利用此種對比,需要識別可擴展微影製程容許範圍(lithographic process window)並提高圖案化結構之保真度的新材料。例如,可藉由用高原子序數的雜原子(如矽或鍺)來代替有機配位基中的碳原子以擴大此製程容許範圍。

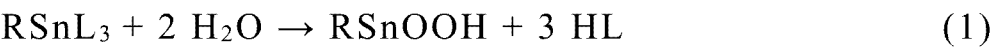
【0013】已經發現,用矽或鍺原子取代單烷基錫光阻之烴基中的碳原子可提高其熱穩定性並擴大微影製程容許範圍。本文所述組成物可用作形成可輻射圖案化塗層的前驅物,以及用於將前驅物轉化成其他有用的組成物,例如具有不同的可水解配位基的組成物或具有Sn-O-Sn鍵的團簇狀

(cluster-like) 組成物。如上所述，有機錫材料之光敏性係源於Sn-C鍵之特性，因此通常希望在從前驅物到塗層的加工製程中Sn-C鍵係保持完整。

【0014】 可水解配位基對光敏性幾乎沒有影響，因為它們通常在輻射前水解而形成富含氧代羥基 (oxo-hydroxo rich) 的塗層，該塗層具有Sn-OH鍵及／或Sn-O-Sn鍵。可水解的配位基係通常根據合成優勢及所需的加工來選擇，例如進一步純化、沉積模式、穩定性、操作 (handling) 等。類似地，方便的合成途徑之可用性也是重要的。

【0015】 矽及鍺係與碳在週期表中屬同一族。因此，矽及鍺可表現出相似的化學結構及其他性質，同時也因其較高的原子質量而表現出差異。因此，矽及鍺可在基於碳的羥基配位基的側基中形成替代的類烴結構 (hydrocarbon like structure) 及相應的部分。此處特別令人感興趣的化合物係在從直接鍵合到錫原子的碳原子延伸的羥基結構中具有一或多個矽／鍺原子。

【0016】 如本文所述，可水解配位基是促進有機錫分子與H₂O反應以產生有機錫氧化物氫氧化物 (或有機錫氧化物氫氧化物水合物) 組成物的配位基，該組成物由以下理想反應例示：



【0017】 合適的可水解配位基 (L) 的部分實例為-NR'₂、-OR'或-CCR'，其中R'為甲矽烷基或具有不超過12個碳原子的羥基。L的部分實例包括，但不限於，-N(CH₃)₂ (-NMe₂) 、-N(CH₂CH₃)₂ (-NEt₂) 、-O-*n*-C₃H₇ (-OnPr) 、-O-*i*-C₃H₇ (-OiPr) 、-O-*t*-C₄H₉ (-OtBu) 、-O-*t*-C₅H₁₁ (-OtAmyl) 、-

CC(Si(CH₃)₃)[三甲基甲矽烷基乙炔化物 (trimethylsilyl acetylide, TMSA)]、-CC(C₆H₅)[苯基乙炔化物]等。R可被認為由R¹R²R³C-表示，其中R¹為包含至少一個矽原子的烴基或甲矽烷基，且R²、R³可獨立地為H、X（鹵素）、甲矽烷基或烴基，烴基可包含或不包含矽原子，其中R可包含總共1至20個碳原子。對於引入有矽／鍍的前驅物，本文中特別令人感興趣的實施態樣係涉及具有以下結構的配位基：-CR'_n(CH₂)_m(SiR'')_o，其中o為1至3，m為0至2，n為0至2，n+m+o=3，R'及R''獨立地（彼此獨立且獨立於R'及R''部分的其他成員）為H、或具有1至3個碳原子的烴基。

【0018】申請人已經開發了幾種合成及純化一系列的RSnL₃化合物的技術，其中該等方法提供了顯著的優點，特別是較少量的多烷基污染物、良好的產率及使用更容易獲得的反應物。已經獲得了理想的結果，其中烷基化試劑可為格氏試劑 (Grignard reagent)、二有機鋅試劑 (diorganozinc reagent) 或單有機鋅醯胺 (mono-organozinc amide)。該等合成可直接產生具有少量多烷基污染物的單烷基錫三醯胺，該單烷基錫三醯胺可用於形成光阻或者可被進一步純化以進一步降低污染物量位 (level)。在合成方法中，烷基化劑係選擇性地用烷基取代四醯胺錫的醯胺基。在部分實施態樣中，該反應係選擇性地產生具有少量多烷基錫污染物的單烷基錫三醯胺，特別是具有少量二烷基錫污染物的單烷基錫三醯胺。該等合成方法係藉由限制二烷基錫副產物的形成，提高了單烷基錫三醯胺之選擇性及產率。該等方法特別適用於支鏈烷基系統。具有少量多烷基污染物的單烷基錫三醯胺可以隨後被用於形成具有少量多烷基污染物的單烷基錫三醇鹽。該等經改進的合成技術係闡述於Edson (艾德森) 等人的公開的美國專利申請案第

2019/0315781號中，該申請案標題為「具有低聚烷基污染的單烷基錫化合物，它們的組成物及方法（Monoalkyl Tin Compounds With Low Polyalkyl Contamination, Their Compositions and Methods）」，其以引用方式併入本文中。

【0019】開發了進一步的合成技術以在實際技術中進一步獲得形成C-Sn鍵的更寬範圍的有機配位基的期望產率及純度。在該等合成反應中，烴基配位基係由有機鹵化物反應物產生。有機鹵化物反應物係可容易地用於多種化合物，以提供配位基。雖然其他合成技術通常可用於一系列的烴基配位基之合成，但對於引入配位基的反應物組成以及產率、反應時間、合適溶劑的選擇可能存在有實際限制，以及可能潛在地存在有其他實際限制。該等反應係被設計成形成三烷基胺可水解的配位基（例如 $\text{RSn}(\text{NR}'_2)_3$ ）或三乙酸甘油酯可水解的配位基（例如 $\text{RSn}(\text{CCR}')_3$ ）。鹼金屬錫化合物之合成係提供了一種有效的中間體，該中間體也可用於其他情況。該等技術係適用於本文所述的含矽化合物之合成，並在下文例示說明。對於一系列的烴基配位基，該等合成技術係在Edson等人的共同待決美國專利申請案第17/410,316號（以下稱為'316申請案）中有更詳細的闡述，該申請案標題為「用方便的配位基提供反應物以生產有機錫組成物的方法（Methods to Produce Organotin Compositions With Convenient Ligand Providing Reactants）」，其以引用方式併入本文中。對於具有顯著蒸氣壓的產物，可能希望透過真空蒸餾或（如果需要）經設計用於獲得高純度的分餾來純化產物。參見Clark(克拉克)等人的公開的美國專利申請案第2020/0241413號，該申請案標題為「具有低金屬污染及／或顆粒污染的單烷基錫三醇鹽

及／或單烷基錫三醯胺及相應的方法（Monoalkyl Tin Trialkoxides and/or Monoalkyl Tin Triamides With Low Metal Contamination and/or Particulate Contamination and Corresponding Methods）」，其以引用方式併入本文中。產物也可以反應以形成衍生物，例如有機錫三醇鹽，其可以藉由上述技術及本領域已知的其他方法而進一步純化

【0020】 Ermert（埃默特）等人的標題為「製備有機錫化合物的方法（Process for Preparing Organotin Compounds）」的公開的美國專利申請案第2022/0002323號中闡述了與'316申請案中所述的方法有些相似但稍不理想的合成方法，該申請案以引用方式併入本文中。在'323申請案的方法中，係加入少於化學計量的二烷基胺基鋰。其結果為，具有二個橋接醯胺配位基（bridging amide ligand）的二鹵代錫二聚體（dihalo tin dimer）係作為副產物而沉澱出來。基於所觀察到的副反應，基於錫的最大產率為0.5。在申請人的方法中，沒有化學計量的錫副產物作為污染物而形成。

【0021】 上述 RSnL_3 組成物之水解係通常產生富含氫氧化物及氧化物的產物，其中二或多個 RSn 部分係縮合形成 Sn-O 及 Sn-OH 鍵，例如「足球」團簇（"football" cluster） $(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_8$ 及相關的中間體組成物。如下所述，本發明 RSnL_3 組成物之水解可用於製備可輻射圖案化的塗層，該塗層具有經由 Sn-OH 及 Sn-O-Sn 鍵結合到 Sn 原子上的氧代羥基配位基的網絡。為了形成可輻射圖案化的塗層，水解可以在塗層形成期間或之後進行，但通常在輻射之前進行。可以使用溶液或蒸氣方法來沉積塗層。

【0022】 R 係形成碳-錫鍵，其中與錫結合的碳是 sp^3 或 sp^2 混成的（hybridized），並且 R 包含至少一個矽原子，並可以視需要包含不飽和或

芳族碳-碳部分及／或其他不是碳或氫的雜原子。如上所述，為了方便以及在本技術領域中保持一致，R可以互換地稱為烷基配位基、有機配位基或烴基配位基，具有相應的取代基及鍵合結構。

【0023】在部分實施態樣中，烴基配位基對於一些圖案化組成物可能是合乎需要的，其中化合物（在可水解配位基水解後）可通常表示為 $R^1R^2R^3CSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ ，其中 R^1 包含矽／鍺原子及0至10個碳原子，並且 R^2 及 R^3 獨立地為氫或具有1至10個碳原子的烴基，使得在部分實施態樣中 $R^1R^2R^3C$ 總共具有1至20個碳原子。烴基配位基R的此種表示係類似地適用於通常具有 $R^1R^2R^3CSn(L)_3$ 的其他實施態樣，其中L對應於可水解的配位基，例如醇鹽（烴基氧化物）、乙炔化物或醯胺部分。在部分實施態樣中， R^2 及 R^3 可以形成環狀烷基部分，並且 R^1 也可以與環狀部分中的其他基團相接。合適的支鏈配位基可為，例如，（ R^2 及 R^3 為甲基， R^1 為甲矽烷基），（ R^1 為甲矽烷基， R^2 為甲基， R^3 為 $-CH_2CH_3$ ），及（ R^1 為甲矽烷基， R^2 為甲基或 $-CH_2CH_3$ ， R^3 為氫）。示例性的實施態樣為 $(CH_3)_3SiCH_2CH_2-$ ，對應於 R^1 為 $(CH_3)_3SiCH_2-$ ， R^2 及 R^3 為氫，下文闡述了另外的相關實施態樣。在其他實施態樣中，烴基可以包括芳基或烯基，例如苄基或烯丙基，或炔基。在進一步的實施態樣中，合適的R基團可以包括被非矽／鍺雜原子官能基取代的烴基，該非矽／鍺雜原子官能基包括氰基、硫基（thio）、醚基、酮基（keto）、酯基、或鹵代基團（halogenated group）或其組合。如本領域中所習知，烴基可以被稱為烷基，即使該基團可以具有不飽和鍵、芳基、雜原子等。

【0024】 在部分實施態樣中，R為 $(R^4)_3Si(CH_2)_nCR^5_2-$ ，其中n為0至8，或者在另外的實施態樣中n為0至3或0至2， R^4 及 R^5 獨立地為氫或鹵素（F、Cl、Br或I）、或者具有1至4個碳原子的烴基。在部分實施態樣中， R^4 為氫、甲基（ $-CH_3$ ）或乙基（ $-CH_2CH_3$ ）。在部分實施態樣中，n為0至2， R^5 為甲基， R^4 為甲基（ $-CH_3$ ）或乙基（ $-CH_2CH_3$ ）。在該等配位基中， R^2 、 R^3 （在上面的表示法中）皆為 R^5 。該等實例中的R等於 $(CH_3)_3SiCH_2CH_2-$ 。

【0025】 為了用於圖案化組成物，可能需要將具有三鹵胺或三乙炔化物配位基的產物轉化為有機錫三醇鹽。如下文進一步所述，該反應係通常在透過與相應醇的反應進行蒸餾純化後進行，儘管在部分實施態樣中，不首先純化三鹵胺或三乙炔化物而直接形成醇鹽可能是合適的。產物有機錫三醇鹽通常為油或低熔點固體，可以透過蒸餾純化。該等步驟將在下文中進一步闡述，並在以下特定產物的實施例中進行概述。形成塗層前驅物並不需要將前驅物組成物轉化為三醇鹽，但是有機錫三醇鹽可以用於沉積的方便的前驅物，因為在水解和塗層形成後，會產生良性的揮發性產物，例如醇。

【0026】 於製備所需的有機錫前驅物之後，可將前驅物溶解於合適的溶劑中以製備前驅物溶液，例如有機溶劑，例如醇、芳族烴及脂族烴、酯或其組合。具體而言，合適的溶劑包括例如芳族化合物（例如二甲苯、甲苯）、醚（茴香醚、四氫呋喃）、酯（丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯）、醇（例如4-甲基-2-戊醇、1-丁醇、甲醇、異丙醇、1-丙醇）、酮（例如甲基乙基酮）、其混合物等。一般而言，有機溶劑之選擇會受到溶解度參數、揮發性、易燃性、毒性、黏度以及與其他處理材料的潛在化學

相互作用的影響。於溶液之組分溶解並結合後，由於部分原位水解（**partial in-situ hydrolysis**）、水合（**hydration**）、取代及／或縮合，物質的特性可能改變。

【0027】有機錫前驅物可以一定的濃度溶解於溶劑中，以提供適合形成適用於處理的厚度的塗層的錫濃度。可選擇前驅物溶液中物質之濃度，以獲得所需的溶液的物理性質。具體而言，較低的濃度總體上可導致某些塗覆方法（例如旋塗）所期望的溶液性質，可使用合理的塗覆參數來實現較薄的塗層。可能期望使用更薄的塗層來實現超細圖案化以及降低材料成本。一般而言，可選擇適合所選塗覆方法的濃度。塗層性能將於下文進一步闡述。一般而言，錫濃度包括自約0.005 M至約1.4 M，於進一步之實施態樣中自約0.02 M至約1.2 M，且於額外之實施態樣中自約0.1 M至約1.0 M。此項技術領域中具有通常知識者將認識到，於上述明確範圍內之錫濃度之額外範圍係被設想到，並且處於本揭露之範圍內。

【0028】在部分實施態樣中，經改進的光敏前驅物組成物可以具有一或多種有機錫組成物的摻合溶液（**blended solution**）的形式存在，有機錫組成物例如為 R_nSnL_{4-n} 及其水解產物，其中R係選自本文詳細闡述及上文明確說明的各種部分，並且在摻合的前驅物組成物的各種組分中可以相同或不同。此種摻合溶液可以被調整以最佳化各種性能考量，例如溶液穩定性、塗層均勻性及圖案化性能。摻合的組成物可以藉由組合二或多種有機錫組成物在有溶劑或沒有溶劑的情況下來獲得，有機錫組成物例如為 R_nSnL_{4-n} ，其中L為可水解的配位基。例如，純淨（**neat**） $RSnL_3$ 可以與純淨 $R'SnL_3$ 結合以形成摻合前驅物。然後，如果需要，可以將摻合的組成物稀釋到溶劑

中。或者，可以將每種單獨的有機錫組成物稀釋到所需的溶劑中，以形成分別的有機錫溶液，然後將每種單獨的有機錫溶液合併，以形成摻合溶液。一般來說，對於整個摻合組成物中的每個單獨的有機錫組分而言，可水解的配位基可以相同或不同。於部分實施態樣中，經改進之光敏組合物可構成摻合溶液中之所需組分的至少1莫耳%錫，於進一步之實施態樣中構成摻合溶液之至少10%莫耳錫，於進一步之實施態樣中構成摻合溶液之至少20莫耳%錫，且於進一步之實施態樣中構成摻合溶液中之特定所需成分的至少50莫耳%錫。於摻合溶液的明確範圍內之經改進光敏組合物的莫耳%之額外範圍係被設想到且亦處於本揭露之範圍內。

【0029】一般由於有機錫組合物的蒸氣壓，本文所述之有機錫組合物可用作藉由氣相沉積形成塗層的前驅物。氣相沉積方法一般包括化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)、物理氣相沉積(physical vapor deposition, PVD)、原子層沉積(atomic layer deposition, ALD)及其變形方法。於典型的氣相沉積製程中，有機錫組合物可與小分子氣相試劑反應，小分子氣相試劑例如為 H_2O 、 O_2 、 H_2O_2 、 O_3 、 CH_3OH 、 HCOOH 、 CH_3COOH 等，其用作生產輻射敏感的有機錫氧化物及氧化物氫氧化物塗層的O源及H源。具有烷基醯胺或醇鹽作為可水解配位基的有機錫組成物可特別適合用於氣相沉積技術中，以形成有機錫氧化物／氫氧化物塗層。以引用方式併入本文中的Wu(吳)等人於標題為「製造可EUV圖案化硬遮罩的方法(Methods for Making EUV Patternable Hard Masks)」之第PCT/US2019/031618號PCT申請案中，以及於上述'618專利中闡述了可輻射圖案化有機錫塗層之氣相沉積。輻射敏感有機錫塗層之生產一般可藉由

使揮發性有機錫前驅物 RSnL_3 與小的氣相分子反應來實現。反應可包括有機錫前驅物之水解／縮合，以水解可水解的配位基，同時保持 Sn-C 鍵實質上保持不變。

【0030】關於基於輻射的圖案化的代表性製程，例如極紫外（EUV）微影製程之概述，光阻材料係作為薄膜而沉積或塗覆於基板上，曝光前烘烤，用輻射圖案曝光以產生潛像，曝光後烘烤，然後用液體（一般是有機溶劑）顯影，或以乾法顯影技術顯影，以產生光阻之顯影圖案。若需要，可使用更少的步驟，並且可使用額外步驟來去除殘留物以提高圖案保真度。

【0031】可輻射圖案化塗層之厚度可端視所需的製程而定。對於在單圖案化EUV微影中之使用而言，塗層厚度一般被選擇成產生具有低缺陷率及圖案化再現性的圖案。於部分實施態樣中，合適的塗層厚度可在0.5奈米與100奈米之間，於進一步之實施態樣中為自約1奈米至50奈米，且於進一步之實施態樣中為自約2奈米至25奈米。此項技術領域中之通常知識者將理解，塗層厚度之額外範圍係被設想到，並且處於本揭露之範圍內。藉由氣相沉積技術所製備的可輻射圖案化塗層的塗層厚度一般可藉由適當選擇製程之反應時間或循環次數來控制。

【0032】基板一般存在有塗層材料可沉積於其上的表面，並且其可包括多個層，其中該表面係與最上層相關。基板並無特別限制，可包括任何合理的材料，例如矽、二氧化矽、其他無機材料（例如陶瓷）及聚合物材料。觀察到含矽材料在用作輻射敏感塗層後具有經改善的穩定性。此種穩定性的提高將在下文進一步闡述。

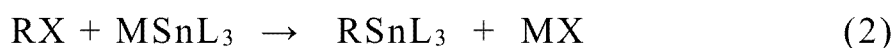
經改進組成物之製備

【0033】各種合成實施態樣可適用於基於以下一般概念的合成：首先合成由式 MSnL_3 表示的中間體混合物，其中 M 為一或多種(+1)或(+2)金屬離子，且 L 為可水解的配位基，特別是二烷基醯胺或烷基乙炔化物。一般而言，中間體係基於錫含量而以約0.005 M至約2 M的濃度形成，於進一步之實施態樣中以約0.01 M至約1.75 M的濃度形成，且於其他實施態樣中以約1.5 M至約0.025 M的濃度形成。此項技術領域中具有通常知識者將認識到，在該等明確範圍內之額外之濃度範圍係被設想到，並且處於本揭露之範圍內。該中間體係與 RX （其中 X 為鹵素）反應而形成 RSnL_3 ，其可根據需要進一步使用。於部分實施態樣中， M 可為 Li 。於其他實施態樣中， M 可為另一種鹼金屬，例如 Na 、 K 、 Rb 、或 Cs 。於部分實施態樣中，除了鹼金屬之外， M 可更包括鹼土金屬，例如 Mg 、 Ca 、 Sr 、或 Ba 。於進一步之實施態樣中，除了鹼金屬以外， M 可更包括假鹼土金屬離子，例如 Zn 、 Cd 、或 Hg 。於部分實施態樣中， M 可為前述鹼金屬、鹼土金屬或假鹼土金屬之任一者的混合物。 M 之適當選擇可由熱力學因素及／或動力學因素驅動，例如 M 與 Sn 之間的電負性差異，其係允許期望的烷基化（即， Sn-C 鍵之形成）反應以合適的產率及純度進行。示例性的合成是用鉀(K)離子進行的。影響選擇合適 M 的其他因素可為物理考量，如反應物／產物帶來的危害（例如自燃性（pyrophoricity）、毒性）及反應物／產物之物理性質。於任何情形下，已經發現，在某些情況下，藉由使用替代鋰或除鋰之外另外加入的其他鹼金屬離子，或者藉由除鋰或其他鹼金屬離子之外引入鹼土或假鹼土金屬離子，可獲得更好的產率及更純的產物。中間體係穩定的（例如，不

形成沉澱），但是由於該等的反應性及由此產生的分離該等的困難，中間體之結構係自可獲得的測量結果及對合理替代品的檢查中推測出來的。因此，理想化的式 MSnL_3 可更準確地理解為複雜的中間體混合物，其中 M 可包括一或多種如上所述的金屬。

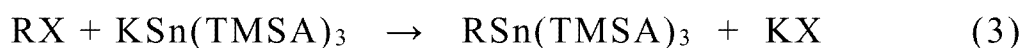
【0034】雖然不希望受到理論的限制，但據信 M 之適當選擇會受到親核劑 MSnL_3 中間體與親電劑 RX 之間的烷基化反應之反應性的影響。對於更具反應性的 R 基團，例如具有低 C-Sn 鍵離解能及／或具有高親電性的基團，烷基化反應所產生的能量釋放係被認為有助於 Sn-C 鍵之分解，從而導致不良的產物產率。因此，為了減少親電子烷基鹵化物與親核 MSnL_3 中間體反應時所釋放的能量，可能希望 M 包括電負性更高（即，電正性更低）的金屬。相反地，對於反應性較低的 R 基團，可能希望選擇電負性較低（即，電正性更高）的金屬，以增加所需 RSn 鍵之產率。

【0035】基於該等原理，光敏組成物可以透過由以下反應表示的二步法來合成：



其中 M 為金屬離子（鹼金屬、鹼土金屬或假鹼土金屬）， X 為鹵素（ F 、 Cl 、 Br 或 I ），可水解配位基 L 為二烴基醯胺或有機（烴基或甲矽烷基）乙炔化物。

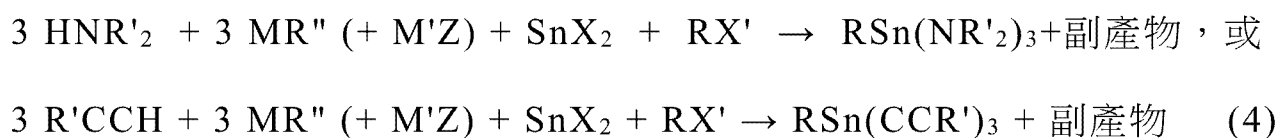
在示例形式中，反應涉及 $\text{M}=\text{K}$ 及 $\text{L}=\text{TMSA}$ ，因此反應變成：





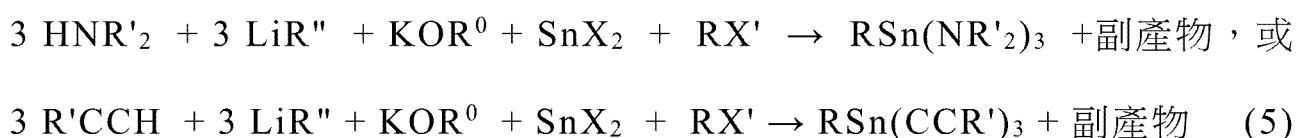
其中R為如上所述的具有一或多個矽或鍺雜原子的烴基，X為鹵素，R^a為具有≤12個碳原子的烴基。(CH₃)₃SiCH₂CH₂-為代表性的R基團，且甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基、二級丁基、戊基及三級戊基為R^a的實例。RX化合物作為反應物的廣泛可用性以及該化合物在相應反應中的廣泛反應性係提供了將多種R配位基引入產物中以形成許多單有機錫組成物的能力。

【0036】 一般而言，富含重原子（矽／鍺）的單烴基錫三醯胺及單烴基錫三乙炔化物可藉由以下總反應來製備：



其中X、X'獨立地為鹵素，R'通常為具有≤10個碳原子的烴基。R''係結合到副產物中，通常為HR''，因此它的特性通常沒有特別的限制或重要性，並且可以根據一般的可獲得性、低成本、副產物容易去除及良好的反應性來選擇。R''的一些合適的實例為甲基、乙基、丙基、正丁基及三級丁基。如上所述，R'基團係提供取代基給產物組成物之相應可水解配位基。在該等反應中，M通常為鋰，但是鋰可以用其他鹼金屬，即鈉、鉀、銣及銫來代替。括號中的M'Z係代表視需要的反應物M''OR''或M'''X₂，其中M''為鹼金屬離子，OR''為保持鈍化（passive）的醇鹽，M'''為以鹵化物形式提供的鹼土／假鹼土金屬離子，其中X為鹵素離子。該等反應係在上面引用的'316申請案中有進一步的闡述。

【0037】 從一些目標產物的實際角度來看，如果將鹼金屬醇鹽（ MOR^0 ）加入到反應的第一步驟中，則反應係獲得更好的產率及反應速率。此外，期望的反應物更容易用於此種處理。然而，對於一些有機配位基而言，引入非鋰鹼金屬化合物可以獲得更好的產率。因此，涉及鉀的進一步示例性實施態樣係具有以下總反應：



在由該等方程式表示的反應中，鉀（K）可以被其他非鋰鹼金屬離子替代。 $\text{KSn}(\text{TMSA})_3$ 之製備是從'316申請案中採用的。

【0038】 目前，鹼金屬錫三鹵胺或鹼金屬錫三乙炔化物之分離尚未實現。經改進之合成技術並不取決於中間體之確切本體（**precise identity**），且本文的一般性討論係集中於總起始原料及可被分離及表徵的最終產物上。然而，假定的 $\text{KSn}(\text{TMSA})_3$ 等中間體本體係基於所存在物質推斷的強而有力的假設。於所使用的特定溶劑中，金屬離子預計不會很好地溶劑化。然而，組合物仍保留於溶液中，因此未觀察到大的團簇形成及凝膠化。雖然不希望受到理論的限制，但是有機金屬試劑，例如烷基鋰、烷基鎂（格氏試劑）及三級丁醇鉀，係已知會形成具有金屬-金屬鍵的團簇，例如四聚體、六聚體及立方烷（**cubane**），因此於溶液中可能形成有至今仍難以表徵的複雜平衡混合物形式的類似物質是合理的。於是，已知物質之相對穩定性係表明可能存在有哪些中間體物質，但是不需要精確的結構表徵來理

解該等在反應中的基本化學參與。物質之反應性與不能除去溶劑來分離物質應是一致的。

【0039】雖然上面給出了總反應，但是該等反應可以分成多個步驟進行。由於其中一種反應物是二鹵化錫，例如二氯化錫，因此溶劑選擇的考量可能涉及二鹵化錫之適當溶解度。其他初始反應物如二鹼基胺及單烷基鋰（或通常為單烷基鹼金屬）可溶於不同的溶劑中。在部分實施態樣中，由於反應物之部分溶解性，反應物最初可以是漿料形式。反應係通常在乾燥（即實質上無水）的有機溶劑中、在無氧或氧耗盡的氣氛（例如氮氣吹掃的氣氛、氬氣或其他惰性氣氛）下進行。可選擇溶劑來產生各種組分之溶解。由於溶劑與金屬離子的相互作用，溶劑之選擇可至少有部分基於在所選溶劑中之反應速率，此可根據經驗進行評估。若選擇不同的溶劑，該等一般是可混溶的。非質子極性溶劑一般是有用的，例如醚（例如，二甲醚、二乙醚）、四氫呋喃（tetrahydrofuran，THF）、丙酮及其混合物。溶劑一般應選擇為對於反應物、中間體及產物而言呈惰性的。若使用多種溶劑，例如以引入不同的反應物，則該等溶劑一般應該相互混溶。第一個反應可被認為是合成 $M\text{SnL}_3$ 中間體，其中L為二烷基鹼胺（二鹼基鹼胺）或烷基乙炔化物（鹼基乙炔化物），但具體結構尚未得到驗證。自反應物及反應條件來看，證據確實表明形成了錫-配位基鍵，因此 SnL_3 部分之存在似乎是可能的，並且金屬陽離子似乎可能與錫部分結合以利穩定，但是特定的結構可能存在於複雜的平衡混合物中。若需要，該第一反應可被認為是二個獨立的反應，其中第一子反應係關於金屬配位基組合物（ML）之形成，隨後的子反應係關於 SnCl_2 或其他二鹵化錫。如詳細闡述的，M可為鹼金屬、

鹼土金屬及／或假鹼土金屬。一般而言，對於第一個反應，溶液係被冷卻，一般低於 10°C ，且於部分實施態樣中為 0°C ，此對於冰浴之使用而言是一個方便的溫度，但對於非水溶液而言，該溫度則沒有什麼特別的。冷卻係允許對期望的反應的控制，同時保持合理的反應速率，儘管冷卻溫度可能不會在整個反應期間保持。第一子反應可被執行其可行的一段時間，並且沒有特別的限制。可允許第一子反應持續至少約30秒，於其他實施態樣中至少約2分鐘，於部分實施態樣中為1分鐘至5小時，且於部分實施態樣中為約2分鐘至約3小時。於部分實施態樣中，二個子反應可組合並基本上作為單個反應而進行，有效地，此對於第一子反應而言為零時間，或者對於第一子反應而言為短時間。若引入非鋰鹼金屬醇鹽及／或鹼土金屬（或假鹼土金屬）二鹵化物作為反應物，從概念上講，則該化合物可作為第一子反應或第二子反應的一部分而添加，或潛在地於第一子反應與第二子反應之間之第三子反應中加入。此項技術領域中之通常知識者將認識到，於上述明確範圍內的額外時間及溫度範圍係被設想到，並且處於本揭露之範圍內。

【0040】 一般而言，烷基鋰反應物及胺／乙炔反應物為大致化學計量的量，但一般使用少量至中等過量的胺／乙炔反應物，例如可使用約1莫耳百分比（莫耳%）至約50莫耳%的胺／乙炔反應物。若使用非鋰烷基鹼金屬化合物，可使用類似化學計量的量的配位基前驅物（二烷基胺或烷基乙炔／甲矽烷基乙炔）。一般而言，相對於Sn之莫耳量，期望的是以3：1比率為每一個錫添加三個配位基而具有ML組合物。若非鋰金屬烷氧基鹼金屬化合物係與烷基鋰一起使用，則烷基鋰可具有基於胺／乙炔反應物的莫耳當量的量，而非鹼金屬化合物可具有與待添加的錫化合物相等的莫耳量，但

若需要則可使用更大量的金屬（鹼金屬或鹼土金屬或假鹼土金屬），只要不形成額外量的ML。對於對應的實施態樣，錫反應物可以近似於貢獻反應物之ML配位基的莫耳當量（1：3）而添加，以對於每個錫原子形成三個配位基錫鍵。具有1、2或4個配位基的低含量污染物型錫副產物係證實了控制錫與ML反應物之莫耳比的有效性。反應物溶液中之金屬濃度一般為約0.025 M至約2 M，並且於進一步之實施態樣中為自約0.5 M至約1.5 M。此項技術領域中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的濃度範圍及所允許的化學計量比係被設想到，並且處於本揭露之範圍內。

【0041】 第二個反應係包括碳-錫鍵之引入以及與錫結合的有機配位基之形成。從概念上講，碳-錫鍵取代了金屬-錫鍵，金屬為鹼金屬、鹼土金屬及／或假鹼土金屬。與錫結合的有機配位基係產生自與有機鹵化物RX的反應。一般而言，引入至少約化學計量的量的有機鹵化物來形成碳-錫鍵，但是可引入過量的有機鹵化物。於部分實施態樣中，於反應中可使用高達三倍莫耳過量的有機鹵化物，並且於進一步之實施態樣中，可使用相對於錫之莫耳數為約1至約2莫耳當量的RX。溶劑可與用於第一反應的溶劑為相同或可選自相同的可用溶劑及其混合物。第一反應之產物係一般於進行第二反應之前不被純化，但若方便的話可除去副產物。金屬濃度係一般類似於第一反應步驟之濃度，但由於稀釋而通常略小。考量到反應之放熱性質，第二反應可一般（但不一定必要）於低溫下開始，例如在約0°C或更一般在約-78.5°C至約10°C，但於部分實施態樣中，反應物可於室溫下組合。於混合用於第二反應的反應物之後，可允許反應於相同的溫度下繼續，或者允許反應逐漸升溫至約20°C至約50°C或室溫（20至24°C）。反應可進行至少

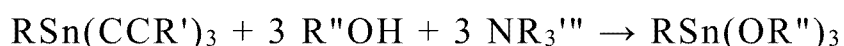
約15分鐘，於部分實施態樣中為約15分鐘至約24小時，且於部分實施態樣中為約30分鐘至約15小時，但若需要，可使用更長的反應時間。此項技術領域中之通常知識者將認識到，上文給出的第二反應的濃度、莫耳比、溫度及時間之額外範圍係被設想到，並且處於本揭露之範圍內。

【0042】由於本文所述反應之放熱性質，改變合成的各種參數，例如反應物之量、反應溫度、試劑添加時間、反應時間等，可能是有益的。此等考量係此項技術領域中具有通常知識者已知的。用於分析反應並告知從業者合適的製程條件的有用分析技術為反應量熱法（**reaction calorimetry**）。量熱數據可提供給定反應的有用的熱力學變量。具體而言，可測量期望反應之規模相關變量（**scale-dependent variable**）（例如焓熱），並用於在更大規模下適當地進行反應。以此方式，可針對不同規模的反應而適當地控制製程變量。反應量熱數據被包括於'316申請案中的部分實例中。於上文給出的指導方針以及下文實施例之指導下，此項技術領域中具有通常知識者將認識到，可調整特定反應的具體參數以提供期望的結果。基於該等教示，具有通常知識者可對多種產物組成來使用常規實驗進行最佳化。所例示的反應係產生良好的產率及對產物組成的高專一性。

【0043】一旦產物形成，則可對有機錫三（二烴基醯胺／烴基乙炔化物）進行純化。純化端視產物之性質而定，但一般涉及將所需的產物與副產物及潛在的任何未反應試劑分離。純化亦可包括藉由乾燥或暴露於真空而自產物混合物中除去任何揮發性化合物，包括溶劑。對於具有顯著蒸氣壓的產物而言，可能較為理想的是藉由真空蒸餾來純化產物，或者若需要的話，藉由旨在獲得高純度的分餾來純化產物。參見Clark等人的公開的美

國專利申請案第2020/0241413號，該申請案標題為「具有低金屬污染及／或顆粒污染的單烷基錫三醇鹽及／或單烷基錫三醯胺以及對應的方法（Monoalkyl Tin Trialkoxides and/or Monoalkyl Tin Triamides With Low Metal Contamination and/or Particulate Contamination and Corresponding Methods）」，其以引用方式併入本文中。產物亦可反應以形成衍生物，例如有機錫三醇鹽，其可藉由上述技術及此項技術領域中已知的其他方法而進一步純化。在形成三醇鹽之前，可以進行或不進行純化。

【0044】在部分實施態樣中，可水解配位基為醇鹽。醇鹽特別適合作為氧化物氫氧化物塗層溶液加工的可水解配位基，此係由於該等的儲存穩定性、水解敏感性，及相對無害的水解產物，即醇。有機錫醯胺及乙炔化物轉化為有機錫醇鹽係通常可以經由醇解來實現，如以下反應所述：



其中R為具有1至10個碳原子及一或多個矽或鍺原子的烴基，R'、R''及R'''係相同或不同，且通常為具有≤12個碳原子的烷基。特別合適的基團為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基，以及當適用時，該等各自的異構體，例如三級丁基及三級戊基。

【0045】在部分實施態樣中，光敏組成物可以溶解在溶劑中，以製備經改進的光阻溶液。合適的溶劑當然必須包括經改進的光敏組成物可備適當溶解的彼等溶劑，但是可以根據該等的物理性質來選擇，例如可燃性、黏度、毒性或揮發性。對合適溶劑的其他考量可為成本及與其他加工材料的潛在相互作用。合適的溶劑的一些實例包括醇（例如，4-甲基-2-戊醇、

1-丁醇、環己醇)、酯(例如,乙酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯)、醚(例如,丙二醇單甲醚)、酮(例如,2-庚酮、環戊酮、環己酮、1-丁酮、4-甲基-2-戊酮)、該等的混合物等。此項技術領域中之通常知識者將會理解,沒有被明確列出的其他合適的溶劑也是可以預見的。如下所述,經改進的光阻溶液可用於形成可輻射圖案化的塗層。

【0046】在部分實施態樣中,經改進的光敏組成物可以在溶解於如上所述的合適溶劑中之前部分或完全水解。在此種水解組成物中,經改進的光敏組成物之可水解配位基係部分或全部被包含Sn-C及Sn-O及/或Sn-OH鍵的稠合團簇中的O或OH配位基取代。

可輻射圖案化的塗層

【0047】可輻射圖案化的塗層可藉由將光敏組成物沉積於選定的基板上並隨後加工來形成。可輻射圖案化的塗層之沉積可藉由此項技術領域中之通常知識者已知的各種方法來實現。特別有用的使用有機錫材料的沉積技術已由Meyers等人於標題為「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)」的美國專利第10,228,618號中闡述,及由Wu等人於標題為「用於製造極紫外線可圖案化硬遮罩的方法 (Methods for Making EUV Patternable Hard Masks)」的PCT專利申請案第PCT/US2019/031618號中闡述,二者以引用方式併入本文中。

【0048】如果需要溶液沉積,特別有用的溶液沉積方法為旋塗。旋塗在本技術領域中是眾所周知的,並且對於半導體製造中的光阻處理係可特

別有用。在典型的旋塗製程中，光阻溶液被送至基板（如矽晶圓）之表面，基板被快速旋轉以形成塗層。在旋塗製程中，有機錫組成物之可水解錫-配位基鍵可以與大氣中的水反應，以進行顯著的水解及縮合，導致在基板上形成塗層，該塗層包括Sn-O-Sn及Sn-OH網絡以及輻射敏感的Sn-C鍵及潛在的間隙結構水（interstitial, constitutional water）。在部分實施態樣中，經改進的光阻溶液係以500 rpm至3000 rpm的旋轉速度進行旋塗。旋轉速度沒有特別的限制，但是通常適合於產生期望的塗層厚度。通常，對於給定的光阻溶液，較慢的旋轉速度係比較快的旋轉速度產生更厚的塗層。此項技術領域中之通常知識者將理解旋轉速度與塗層厚度之間的關係。

【0049】塗層厚度也取決於光阻溶液中Sn的濃度。在部分實施態樣中，合適溶劑中的[Sn]濃度為0.005 M至約1.0 M，在進一步的實施態樣中為約0.01 M至約0.5 M，並且在進一步的實施態樣中為約0.05 M至約0.1 M。此項技術領域中之通常知識者將理解[Sn]濃度的額外範圍是預期的並且在本揭露內。

【0050】可輻射圖案化的塗層的厚度可取決於所需的製程。為了用於單圖案化EUV微影術，通常選擇塗層厚度以產生具有低缺陷及圖案化再現性的圖案。在部分實施態樣中，合適的塗層厚度可以在0.5奈米與100奈米之間，在進一步的實施態樣中從大約1奈米到50奈米，並且在進一步的實施態樣中從大約2奈米到25奈米。此項技術領域中之通常知識者將會理解，塗層厚度的其他範圍是可以預期的，並且在本揭露之範圍內。

【0051】在其他實施態樣中，可輻射圖案化的塗層可藉由各種氣相沉積方法形成，例如原子層沉積（ALD）、化學氣相沉積（CVD）、物理氣

相沉積（PVD）等。在典型的氣相沉積技術中，通常一或多種含金屬的前驅物係與一或多種小分子氣相試劑如 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 、 O_2 、或 CH_3OH 反應，該等小分子氣相試劑用作產生氧化物及氧化物氫氧化物的O及H源。因此，可水解化合物可經由氣相水解而直接沉積為相應的烷基錫氧化物氫氧化物塗層，然後可以適當地形成圖案。

【0052】在CVD方法中，二或多種反應氣體係通常在基板表面附近的腔室內混合。因此，可以在反應條件中設計有足夠的穩定性，以控制不希望的氣相反應及成核。單獨並依序引入反應室的ALD前驅物係通常與浸透基板表面的化學吸附的共前驅物或分解產物發生反應。 RSnX_3 前驅物之理想特徵包括，例如，對於在系統中進行氣相傳輸而言足夠的揮發性，防止過早分解的熱穩定性，以及與共前驅物在規定的製程條件下產生目標產物的適當反應性。可以選擇反應室中的壓力及溫度來控制反應製程。

【0053】藉由氣相沉積技術而製備的可輻射圖案化的塗層之塗層厚度通常可透過適當選擇反應時間或製程循環來控制。可輻射圖案化的塗層的厚度可取決於所需的製程。對於在單圖案化EUV微影術中使用而言，通常係選擇塗層厚度以產生具有低缺陷及圖案保真度再現性的圖案。在部分實施態樣中，合適的塗層厚度可以在0.5奈米與100奈米之間，在進一步的實施態樣中從大約1奈米到50奈米，並且在進一步的實施態樣中從大約2奈米到25奈米。此項技術領域中之通常知識者將會理解，塗層厚度的其他範圍是可以預期的，並且在本揭露的範圍內。

【0054】基板通常存在有可以在其上沉積塗層材料的表面，並且其可以包括多個層，其中該表面係與最上層相關。基板係不受特別限制，並且

可以包括任何合理的材料，例如矽、二氧化矽、其他無機材料如陶瓷，及聚合物材料。

【0055】 在輻射敏感塗層的沉積及形成之後，在輻射曝光之前可以進行進一步的處理。在部分實施態樣中，塗層可以在 30°C 與 300°C 之間加熱，在進一步的實施態樣中在 50°C 與 200°C 之間加熱，在進一步的實施態樣中在 80°C 與 150°C 之間加熱。在部分實施態樣中，加熱可以進行大約10秒到大約10分鐘，在進一步的實施態樣中加熱可以進行大約30秒到大約5分鐘，在進一步的實施態樣中加熱可以進行大約45秒到大約2分鐘。在上述明確範圍內的溫度及加熱持續時間的其他範圍是可以預見及設想到的。該等加熱製程可以在大氣條件下或在諸如 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2 、 N_2 、 H_2S 、 HCl 、 Ar 等氣體的受控分壓下進行，以影響圖案化結構的缺陷及再現性。

【0056】 可以在塗層中評估輻射敏感塗層材料之穩定性。特別地，特定R基團之熱穩定性可以在預輻射加熱步驟期間以光譜分析方式進行評估。可方便地以如下方式使用FTIR光譜來追蹤穩定性：藉由將與CH振動（例如，C-H拉伸（C-H stretching）及彎曲模式（ 2957 、 2924 、 2858 、 1391 及 1331 cm^{-1} ））相關的吸收量求和，作為從 50°C 到 250°C 的加熱溫度的函數，其中加熱進行120秒。此係藉由計算 3005 cm^{-1} 至 2765 cm^{-1} 範圍內的面積來估算的。紅外強度的下降係對應於塗層中R基團的損失。一般而言，期望R基團在塗層內保持相對恆定直到某一溫度，但隨後在該溫度以上即迅速離開膜（即分解），從而在CH吸收對烘烤溫度的曲線圖上給出陡峭的負斜率。為了在該穩定性測試中評估膜，紅外吸收下降到初始值之95%以下的溫度可用於比較膜。

組成物之圖案化

【0057】 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遍及基板。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波長或波長範圍，例如可見光輻射、紫外線輻射或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，並且更高的解析度圖案一般可用更短波長之輻射來達成。因此，可期望使用紫外光、X射線輻射或電子束來獲得特別高解析度圖案。

【0058】 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10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，紫外範圍可依幾種方式細分，例如自長於或等於10奈米至短於121奈米之極紫外線（EUV）以及自長於或等於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FUV中的輻射源。13.5奈米之EUV光已用於微影，並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射線可被定義為自長於或等於0.1奈米至短於10奈米。

【0059】 電磁輻射之量可藉由注量（fluence）或劑量（dose）來表徵，注量或劑量是藉由曝光時間內的積分輻射通量（integrated radiative flux）獲得的。在部分實施態樣中，合適的輻射注量可為約1 mJ/cm²（毫焦耳／平方公分）至約200 mJ/cm²，在進一步的實施態樣中為約2 mJ/cm²至約150 mJ/cm²，在進一步的實施態樣中為約3 mJ/cm²至約100 mJ/cm²。在一個實

施態樣中，EUV輻射可在小於或等於約 150 mJ/cm^2 的劑量下進行，或者用劑量為在30 kV（千伏特）下等於或不超過約 2 mC/cm^2 （毫庫侖／平方公分）的電子束來進行。此項技術領域中之通常知識者將會認識到，在上述明確範圍內的輻射注量的其他範圍是可以預期的，並且在本揭露之範圍內。

【0060】基於塗層材料之設計，可在具有縮合塗層材料之被輻照區與Sn-C鍵實質上保持無損的未輻照塗層材料區之間有材料性質之大的對比。對於其中使用後輻照（post irradiation）熱處置之實施態樣，後輻照熱處置可於約 45°C 至約 300°C 之溫度下進行、於額外之實施態樣中在約 50°C 至約 225°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。此項技術領域中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之後輻照加熱溫度及時間的額外範圍係被設想到，並且處於本揭露之範圍內。材料性質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。

【0061】對於負調成像，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，顯影劑之選擇可被經輻照及未經輻照塗層材料二者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而影響。特別地，合適之顯影劑包括，舉例而言，醇（例如，4-甲基-2-戊醇、1-丁醇、異丙醇、1-丙醇、甲醇）、乳酸乙酯、醚（例如，四氫呋喃、二噁烷、茴香醚）、酮（戊酮、己酮、2-庚酮、辛酮）等。顯影可進行約5秒至約30分鐘，於進一步之實施態樣中可進行約8秒至

約15分鐘，且於額外之實施態樣中可進行約10秒至約10分鐘。此項技術領域中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之額外範圍係被設想到，並且處於本揭露之範圍內。除了主要顯影劑組合物之外，顯影劑可包含促進顯影製程的添加劑。合適之添加劑可包括例如黏度調節劑、溶解促進劑或其他處理助劑。若存在有視需要之添加劑，則顯影劑可包含不超過約10重量%之添加劑，且於進一步之實施態樣中可包含不超過約5重量%之添加劑。此項技術領域中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之額外添加劑濃度範圍係被設想到，並且處於本揭露之範圍內。

【0062】 當使用其中塗層具有較低顯影速率之較弱顯影劑，例如稀釋的有機顯影劑或組合物時，可使用較高溫度顯影製程來增加溶解速率。當使用較強顯影劑時，顯影製程之溫度可更低，以降低速率及控制顯影之動力學。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，在顯影劑-塗層界面附近之顯影劑及溶解之塗層材料可藉由超音波來分散。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，可使用覆液（puddle）方法，該方法涉及以固定格式將顯影劑傾倒於塗層材料上。若期望，則可使用旋轉沖洗及／或乾燥來完成顯影製程。合適之沖洗溶液包括，例如，超純水、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，將塗層材料作為圖案設置於基板上。

【0063】 於部分實施態樣中，無溶劑（乾）顯影製程可藉由使用適當的熱顯影或電漿顯影製程來進行，例如Tan（坦）等人於PCT專利申請案第

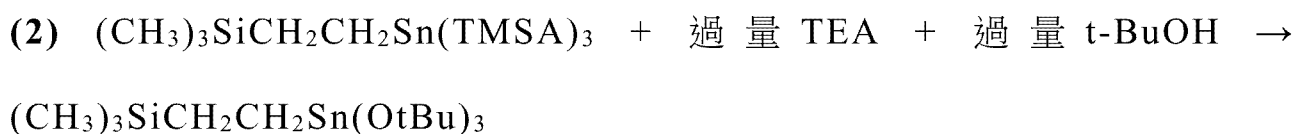
PCT/US2020/039615號中所闡述之彼等，該申請案標題為「用鹵化物化學物質進行光阻顯影(Photoresist Development With Halide Chemistries)」，其以引用方式併入本文中。對於有機錫光阻塗層，乾顯影可使用含鹵素的電漿及氣體（例如HBr及BCl₃）進行。於一些情形下，乾顯影可提供優於濕顯影的優點，例如圖案塌陷減少、浮渣（scum）減少，以及經由顯影條件及組成物（即電漿及／或蝕刻氣體）的精細控制。

【0064】於顯影步驟完成後，塗層材料可被加熱以進一步脫水及濃縮材料，除去殘留的顯影劑，或者同時實現二者。顯影製程係通常導致奈米級特徵之形成，該等特徵具有至少一個尺寸小於微米的維度，並且通常具有奈米級的厚度及寬度。此種熱處置對於其中氧化物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，但對於其中塗層材料被用作光阻並最終被移除之部分實施態樣而言，仍可能期望進行熱處置。特別地，烘烤圖案化塗層材料之步驟可於產生期望水準之蝕刻選擇性的條件下進行。於部分實施態樣中，圖案化塗層材料可被加熱到約100°C至約600°C，於進一步之實施態樣中可被加熱到約175°C至約500°C，且於額外之實施態樣中可被加熱到約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。此項技術領域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處置之溫度及時間的額外範圍係被設想到，並且處於本揭露之範圍內。同樣地，包括覆層式紫外曝光（blanket UV exposure）或曝光於例如O₂等氧化電漿之非熱處置亦可用於類似目的。

實施例

實施例1. 製備(1) 乙基三甲基甲矽烷基錫三(三甲基甲矽烷基乙炔化物)及
(2) 轉化為醇鹽的方法

【0065】 此實施例係關於基於以下二個反應的合成，以形成透過C-Sn鍵與錫結合的含矽烷基配位基。所有實施例中闡述的實驗皆係在耗盡氧氣的惰性氣氛，例如氮氣、氬氣或其他惰性氣氛下進行的。



(1)將正丁基鋰（2.6 M，在己烷中）加入三甲基甲矽烷基乙炔在二乙醚中的冷（-50°C）溶液中。幾分鐘後，加入SnCl₂及KOtBu在THF中之漿液。將內容物攪拌至少2小時，同時升溫至室溫。將新形成的KSn(TMSA)₃冷卻至-50°C並緩慢加入溴乙基三甲基矽烷在二乙醚中的溶液。攪拌16小時之後，在真空中除去溶劑。用戊烷萃取產物，並過濾以除去沉澱的鹽。除去戊烷，以得到作為蠟狀低熔點固體的乙基三甲基甲矽烷基錫三（三甲基甲矽烷基乙炔化物）。

(2) 將來自(1)的產物溶解在三乙胺（triethylamine，TEA）與三級丁醇的溶液中，並在80°C加熱40小時。在真空中除去未反應的TEA及tBuOH，並藉由蒸餾分離出液體形式的乙基三甲基甲矽烷基錫三（三級丁醇）
[(CH₃)₃SiC₂H₄Sn(OC₄H₉)₃]。

【0066】第1圖為 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{TMSA})_3$ 的 ^{119}Sn NMR譜，其顯示了以下化學位移： ^{119}Sn NMR (149 MHz, C_6D_6) δ -269.25 ppm。

【0067】第2圖為 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{TMSA})_3$ 的 ^1H NMR譜，其顯示了以下化學位移： ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ -0.17 (s, 9H), 0.06 (s, 27H), 0.87 (m, 2H), 1.05 (m, 2H) ppm。

【0068】第3圖為 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Ot-Bu})_3$ 的 ^{119}Sn NMR譜，其顯示了以下化學位移： ^{119}Sn NMR (149 MHz, neat) δ -202.71 ppm。

【0069】第4圖為 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Ot-Bu})_3$ 的 ^1H NMR譜，其顯示了以下化學位移： ^1H NMR (400 MHz, neat) δ -0.23 (s, 9H), 0.65 (m, 2H), 1.03 (s, 27H; m, 2H) ppm。

實施例2. 前驅物配製物

【0070】為了製備100毫升的光阻溶液，將1.45毫升的根據實施例1合成的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (FW = 439.29, $\rho = 1.06 \text{ g/cm}^3$ (公克/立方公分)) 加入到手套箱中的玻璃容器中。然後向容器中加入4-甲基-2-戊醇，以產生0.035 M的最終Sn濃度。如實施例3中所述，此配製物及由其衍生的塗層被命名為E-TMS。

實施例3. 光阻之沉積

【0071】此實施例闡述了基於實施例2之前驅物溶液來形成用於圖案化的塗層。

【0072】具有天然氧化物表面的10.2公分之直徑的圓形矽晶圓被用作膜沉積的基板。將前驅物以1500 RPM的速度旋塗在矽晶圓上45秒鐘。然後將晶圓在100°C至180°C之間的選定溫度下烘烤120秒。塗覆及烘烤後的膜厚度係藉由橢圓偏振光譜（spectroscopic ellipsometry）量測為大約20奈米。如藉由原子力顯微鏡所量測的，所有膜皆表現出均方根表面粗糙度<0.5奈米。

【0073】該前驅物也在校際微電子中心（Interuniversity Microelectronics Centre，IMEC）的Lithius PROZ軌道上以選定的旋轉速度塗覆在300毫米矽晶圓上。膜厚度係藉由橢圓偏振光譜量測。第5圖說明膜厚度與旋轉速度之間的關係。

實施例4. 對比及圖案化

對比

【0074】將 25.9 ± 0.3 奈米的E-TMS膜塗覆在矽晶圓上的SOG（「旋塗式玻璃（spin on Glass）」，約8.5奈米厚）底層上。使用EUV NXE3400C掃描儀在13.5奈米的波長下使用開放框架（open frame）（即沒有遮罩）對該膜及商業級Inpria對照材料（YATU1011™）進行曝光。掃描儀係對每個晶圓上的焊盤陣列（pad array）曝光。在選定的溫度下烘烤晶圓，用有機溶劑顯影，然後在250°C下烘烤以消除任何顯影劑殘留物。然後藉由橢圓偏振技術來量測每個焊墊之厚度。

【0075】第6圖顯示了對照材料及E-TMS材料在140°C、160°C及180°C下的對比曲線。下表總結了從該等曲線中提取的相關參數。D_g或成

膠凝劑量 (dose-to-gel) 是達到全膜厚度時的劑量；D₀為0厚度的最高劑量；「對比」為D₀與D_g之間的曲線之對數斜率 (log-slope)。E-TMS材料在顯著高於對照材料的劑量下達到全厚度。

光阻	曝光後烘烤及時間	D _g (mJ/cm ²)	D ₀ (mJ/cm ²)	對比
對照	180°C / 60 s	17.5	11.7	5.7
E-TMS	180°C / 60 s	47.8	15.1	2.0
E-TMS	160°C / 60 s	70.0	33.0	0.1
E-TMS	140°C / 60 s	90.0	50.0	0.1

圖案化

【0076】一系列E-TMS薄膜係以25.6±0.3奈米的膜厚度沉積在SOG塗覆的矽晶圓上。樣品薄膜及如上所述的Inpria對照薄膜係用NXE3400C EUV掃描儀進行曝光，該掃描儀使用設計有用於印刷16P32（16奈米線寬，32奈米間距）圖案的遮罩。經曝光的薄膜係在不同的溫度下烘烤，然後用有機溶劑顯影。顯影後，將薄膜在250°C下烘烤以消除顯影劑殘留物。

【0077】所得圖案係在日立（Hitachi）CG5000 CD-SEM（臨界尺寸掃描電子顯微鏡）上成像，其中束電壓（beam voltage）為800伏特，束電流為8.0皮安培（pA）。第7圖顯示了選定的影像，並總結了每個圖案的劑量（mJ/cm²）、線寬（linewidth，CD，奈米）及線寬粗糙度（linewidth roughness，LWR，奈米）。每張影像頂部的說明文字係標明曝光後的烘焙溫度。每個圖案代表最接近目標線寬（16奈米）的CD。在220°C及240°C下

烘烤的晶圓上的顯影結構中不存在有目標CD，因此顯示了LWR < 10奈米的最高CD。

實施例5. 熱穩定性評估

【0078】此實施例比較了具有經矽取代之配位基的有機錫組成物及具有未經取代之配位基組成的有機錫組成物的熱穩定性。

【0079】根據實施例3的方法，將E-TMS塗覆於一組矽晶圓上。將具有鍵合到Sn上的未經取代之烴配位基的Inpria對照材料塗覆於第二組矽晶圓上。然後將晶圓在50°C到240°C之間的選定溫度下烘烤120秒。使用裸基板（bare substrate）作為背景，在Nicolet 6700光譜儀上收集每個膜的傅立葉轉換紅外（FTIR）透射光譜。對於每個光譜，歸因於一些烴C-H拉伸及彎曲模式（2957、2924、2858 cm^{-1} ）的厚度歸一化、從2765 cm^{-1} 到3005 cm^{-1} 的總CH吸收峰面積係被繪製為烘烤溫度的函數，如第8圖所示。在大約110°C到120°C及以上的烘烤溫度下，對照薄膜的CH吸收峰面積係低於E-TMS薄膜的峰面積。隨著烘烤溫度增加，峰面積之間的百分比差異係增加。在200°C時，E-TMS薄膜的歸一化峰面積約為93%，對照薄膜的歸一化峰面積約為70%。對照薄膜在125°C左右下降到低於95%歸一化吸收，E-TMS薄膜在175°C左右下降到低於95%歸一化吸收。結果表明E-TMS薄膜相較於對照薄膜更為熱穩定。該實施例提供了具有高原子序數雜原子的有機配位基可提供較高熱穩定性的證據。結果表明配位基中的雜原子係穩定了配位基與錫原子之間的C-Sn鍵。

【0080】本申請案主張於2021年6月15日提出申請的Jilek（伊列克）等人之標題為「有機錫圖案化材料：組成物及方法（Organotin Patterning Materials: Compositions and Methods）」的共同待決美國臨時專利申請案第63/210,769號的優先權，該申請案全文以引用方式併入本文中。

【0081】上述實施態樣旨在為說明性而不進行限制。額外之實施態樣係處於申請專利範圍內。此外，儘管已經參考特定實施態樣而闡述了本發明，但熟習此項技術者將認識到，於不背離本發明之精神及範圍的情況下，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／或製程於本文中被闡述為具有組件、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該等特定實施態樣、包括該等特定組件、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、或其組合所組成之實施態樣，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。

【符號說明】：無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種包含 RSnL_3 的光敏組成物，其中R為具有1至20個碳原子及一或多個矽及／或鍺雜原子的烴基配位基（hydrocarbyl ligand），L為乙炔化物配位基 $-\text{C}\equiv\text{CA}$ ，其中A為具有0至6個碳原子的甲矽烷基（silyl group）或具有1至10個碳原子的有機基團。

【請求項2】 如請求項1所述之光敏組成物，其中該一或多個矽或鍺雜原子係鍵合至與錫原子直接鍵合的碳原子。

【請求項3】 如請求項1所述之光敏組成物，其中該烴基配位基具有式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}-$ ，其中 R^1 包含矽或鍺原子及0至10個碳原子，並且其中 R^2 及 R^3 獨立地為氫或具有1至10個碳原子的烴基。

【請求項4】 如請求項3所述之光敏組成物，其中 R^1 包含甲矽烷基。

【請求項5】 如請求項3所述之光敏組成物，其中 R^2 及 R^3 為甲基。

【請求項6】 如請求項1所述之光敏組成物，其中R包括氰基、硫基（thio）、醚基、酮基（keto）、酯基、鹵代基團（halogenated group）或其組合。

【請求項7】 如請求項1所述之光敏組成物，其中L包括三甲基甲矽烷基乙炔化物（trimethylsilylacetylide）。

【請求項8】 如請求項1所述之光敏組成物，其中 RSnL_3 包括乙基三甲基甲矽烷基錫三（三甲基甲矽烷基乙炔化物）（ethyltrimethylsilyltin tris(trimethylsilylacetylide)）。

【請求項9】 如請求項1所述之光敏組成物，其中該 RSnL_3 係熱穩定的（thermally stable），此係藉由在 200°C 下加熱120秒後由傅立葉轉換紅外（Fourier Transform Infrared）分析測得的晶圓上的 RSnL_3 塗層保留有至少90%的歸一化（normalized）CH峰面積來確定。

【請求項10】 一種溶液，包含有機溶劑及如請求項1所述之光敏組成物。

【請求項11】 如請求項10所述之溶液，其中該有機溶劑包括醇、芳族烴、脂族烴、酯、醚、酮或其組合，並且其中該溶液具有一以錫濃度計為約0.005 M至約1.4 M之濃度。

【請求項12】 如請求項11所述之溶液，其中該有機溶劑包括4-甲基-2-戊醇。

【請求項13】 一種包含 RSnL_3 的光敏組成物，其中R為 $(\text{R}^4)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CR}^5_2$ ，其中n為0至8， R^4 及 R^5 獨立地為氫、鹵素或具有1至4個碳原子的烴基，L為可水解的配位基（hydrolysable ligand）。

【請求項14】 如請求項13所述之光敏組成物，其中 $n = 0$ 至2， R^4 為甲基（ CH_3 ）。

【請求項15】 如請求項13所述之光敏組成物，其中L包括醇鹽（alkoxide）、乙炔化物、醯胺部分（amide moiety）或其組合。

【請求項16】 如請求項13所述之光敏組成物，其中L包括 $-\text{NR}'_2$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{CCR}''$ 或其組合，其中 R' 為具有不超過12個碳原子的烴基， R'' 為甲矽烷基或具有不超過12個碳原子的烴基。

【請求項17】 如請求項13所述之光敏組成物，其中L包括 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_3)_2$ 、 $-O-n-C_3H_7$ 、 $-O-i-C_3H_7$ 、 $-O-t-C_4H_9$ 、 $-O-t-C_5H_{11}$ 、 $-CC(Si(CH_3)_3)$ 或其組合。

【請求項18】 如請求項13所述之光敏組成物，更包含 $R''SnL'_3$ ，其中 R'' 為不同於R且具有1至20個碳原子的烴基配位基， L' 為與L相同或不同的可水解配位基。

【請求項19】 一種前驅物溶液，包含有機溶劑及如請求項13所述之光敏組成物的。

【請求項20】 如請求項19所述之前驅物溶液，其中該有機溶劑包括醇、芳族烴、脂族烴、酯、醚、酮或其組合，並且其中該溶液具有一以錫濃度計為約0.005 M至約1.4M之濃度。

【請求項21】 如請求項19所述之前驅物溶液，其中該有機溶劑包括4-甲基-2-戊醇。

【請求項22】 如請求項19所述之前驅物溶液，更包含 $R''SnL'_3$ ，其中 R'' 為不同於R且具有1至20個碳原子的烴基配位基， L' 為與L相同或不同的可水解配位基

【請求項23】 一種生產 $RSnL_3$ 的方法，其中R為具有1至20個碳原子及一或多個矽或鍺雜原子的烴基，L為可水解的配位基，該方法包括：

使RX與 $MSnL_3$ 反應，其中X為鹵素、M為鹼金屬、鹼土金屬或假鹼土金屬（pseudo-alkali earth metal），L為乙炔化物 $C\equiv CA$ 或具有1至10個碳

原子的二烷基醯胺，其中A為具有0至6個碳原子的甲矽烷基或具有1至10個碳原子的烷基，其中該反應係形成具有Sn-C鍵的 RSnL_3 ，其中R為具有1至20個碳原子及一或多個矽及／或鍺雜原子的烴基配位基。

【請求項24】 如請求項23所述之方法，更包括使 RSnL_3 與醇 HOR' 反應以形成 RSn(OR')_3 ，其中R'為具有不超過12個碳原子的烴基。

【請求項25】 如請求項23所述之方法，其中RX與 MSnL_3 反應形成 RSnL_3 係包括在約 -78.5°C 至約 10°C 的溫度下反應。

【請求項26】 如請求項23所述之方法，其中 $\text{M}=\text{K}$ 且RX與 KSnL_3 係以約1：1至約3：1的莫耳比提供。

【請求項27】 如請求項23所述之方法，其中該R部分為乙基三甲基甲矽烷基。

【請求項28】 如請求項23所述之方法，其中該 MSnL_3 為 $\text{KSn(三甲基甲矽烷基乙炔化物)}_3$ 。

【請求項29】 如請求項23所述之方法，更包括在反應形成 RSnL_3 之前製備 MSnL_3 ，其中該製備包括使具有式 $\text{R}''\text{Li}$ 的烷基鋰、具有式 SnX'_2 的二鹵化錫（tin dihalide）、具有式 KZ 的反應物及具有式 HL 的反應物反應以形成 KSnL_3 ，其中 KZ 包括烷氧基鉀（potassium alkoxide）或鹵化鉀，其中 R'' 為具有不超過10個碳原子的烴基。

【請求項30】 如請求項29所述之方法，其中該烷基鋰及該烷基乙炔／甲矽烷基乙炔係以化學計量的量提供，或者該烷基乙炔係以超過化學計量約1莫耳%至約50莫耳%的量提供。

【請求項31】 如請求項29所述之方法，其中該二鹵化錫包括 SnCl_2 ，並且該具有式KZ的反應物包括三級丁醇鉀（potassium t-butoxide），並且其中該反應係在乾燥有機溶劑中在低於 0°C 的溫度下進行。

【請求項32】 一種圖案化有機金屬化合物的方法，包括：

在基板上形成塗層，其中形成塗層係包括沉積 RSnL_3 ，其中R為具有1至20個碳原子及一或多個矽或鍺雜原子的烴基，L為可水解的配位基；

用輻射照射塗層以形成潛像（latent image）；及

根據該潛像顯影影像以形成具有奈米級特徵（nanoscale feature）的圖案化塗層。

【請求項33】 如請求項32所述之方法，其中該可水解配位基包括醇鹽、二烷基醯胺或烷基乙炔化物／甲矽烷基乙炔化物。

【請求項34】 如請求項32所述之方法，其中該基板包括矽。

【請求項35】 如請求項32所述之方法，其中該沉積包括氣相沉積、旋塗、噴塗或浸塗。

【請求項36】 如請求項32所述之方法，其中該塗層之平均厚度為0.5奈米至100奈米。

【請求項37】 如請求項32所述之方法，其中該塗層具有藉由原子力顯微鏡測得之小於0.5奈米的均方根表面粗糙度。

【請求項38】 如請求項32所述之方法，更包括在照射該塗層之前，將該塗層加熱至約30°C與300°C之間的溫度持續約10秒至約10分鐘的一段時間。

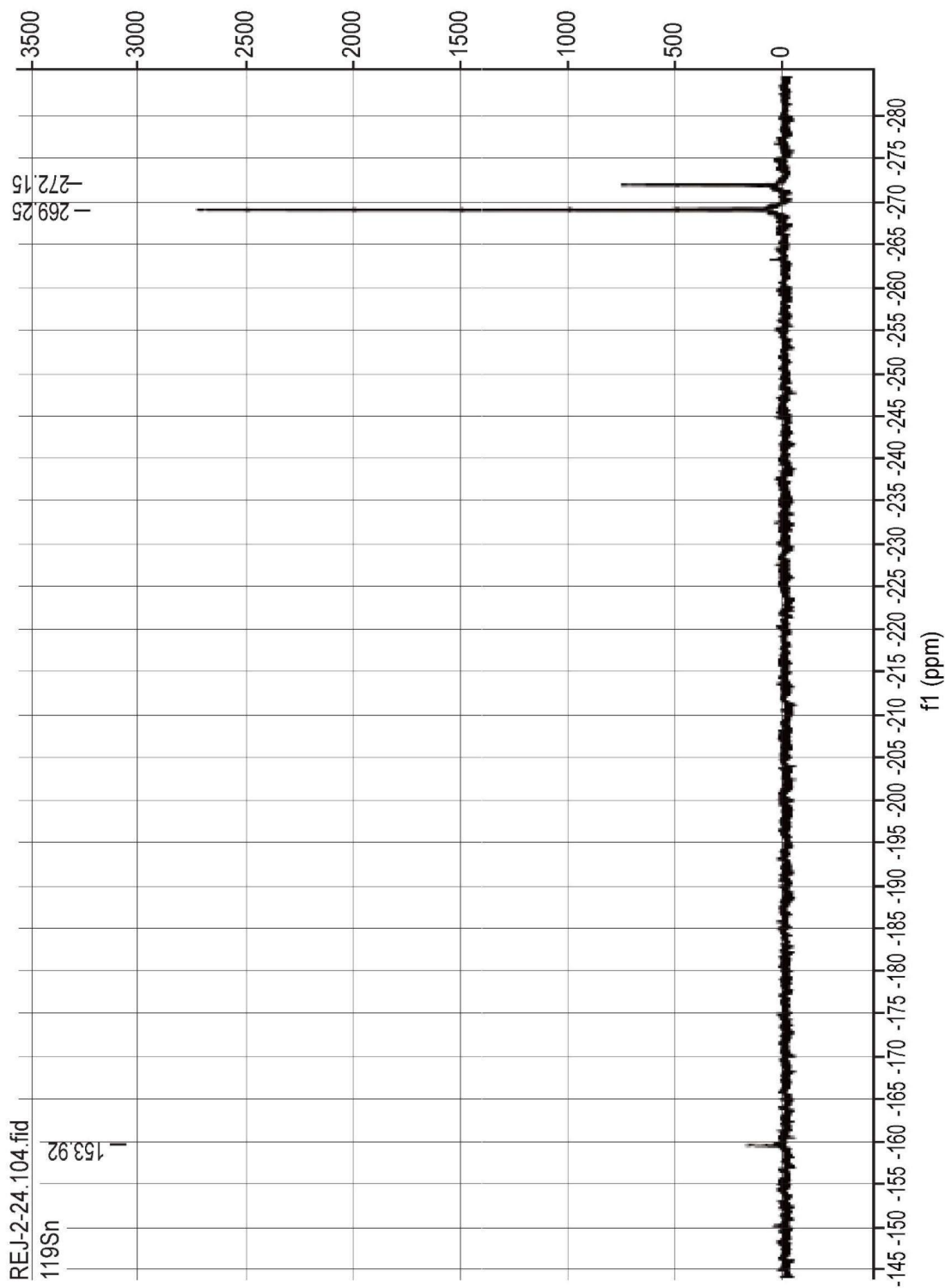
【請求項39】 如請求項38所述之方法，其中該加熱係在受控的氣體分壓（controlled partial pressures of gases）下進行，其中該等氣體包括H₂O、CO₂、CO、H₂、N₂、H₂S、HCl、惰性氣體或其組合。

【請求項40】 如請求項32所述之方法，其中該照射係包括劑量為約1 mJ/cm²（毫焦耳／平方公分）至約200 mJ/cm²的紫外線輻射或極紫外線輻射，或劑量為在30 kV（千伏特）下等於或不超過約2 mC/cm²（毫庫侖／平方公分）的電子束。

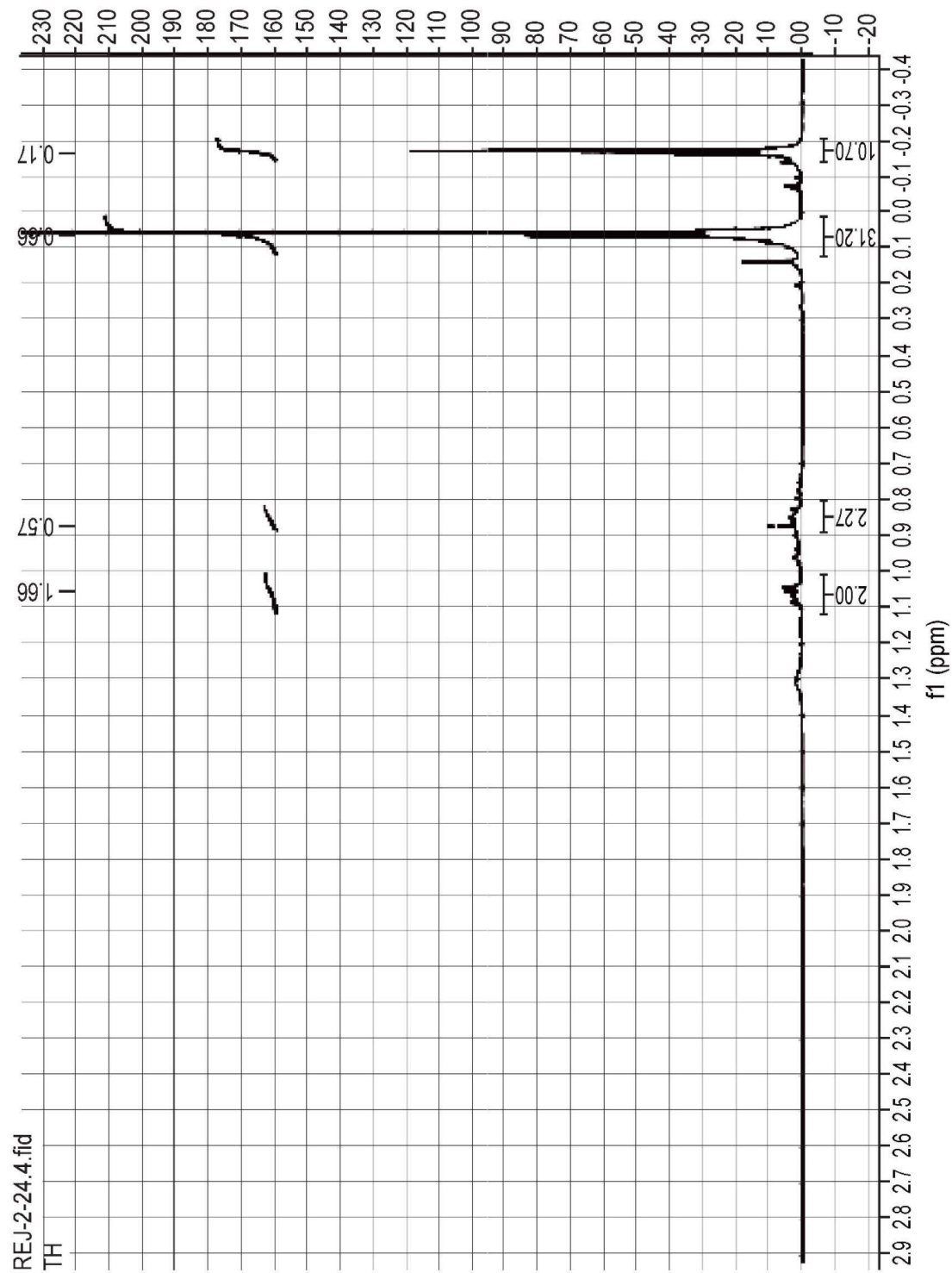
【請求項41】 如請求項32所述之方法，更包括在照射該塗層後，將該塗層加熱至45°C至約300°C的溫度持續至少約0.1分鐘至約30分鐘的一段時間。

【請求項42】 如請求項32所述之方法，其中該顯影係包括有機溶劑製程，或者其中該顯影係包括無溶劑製程。

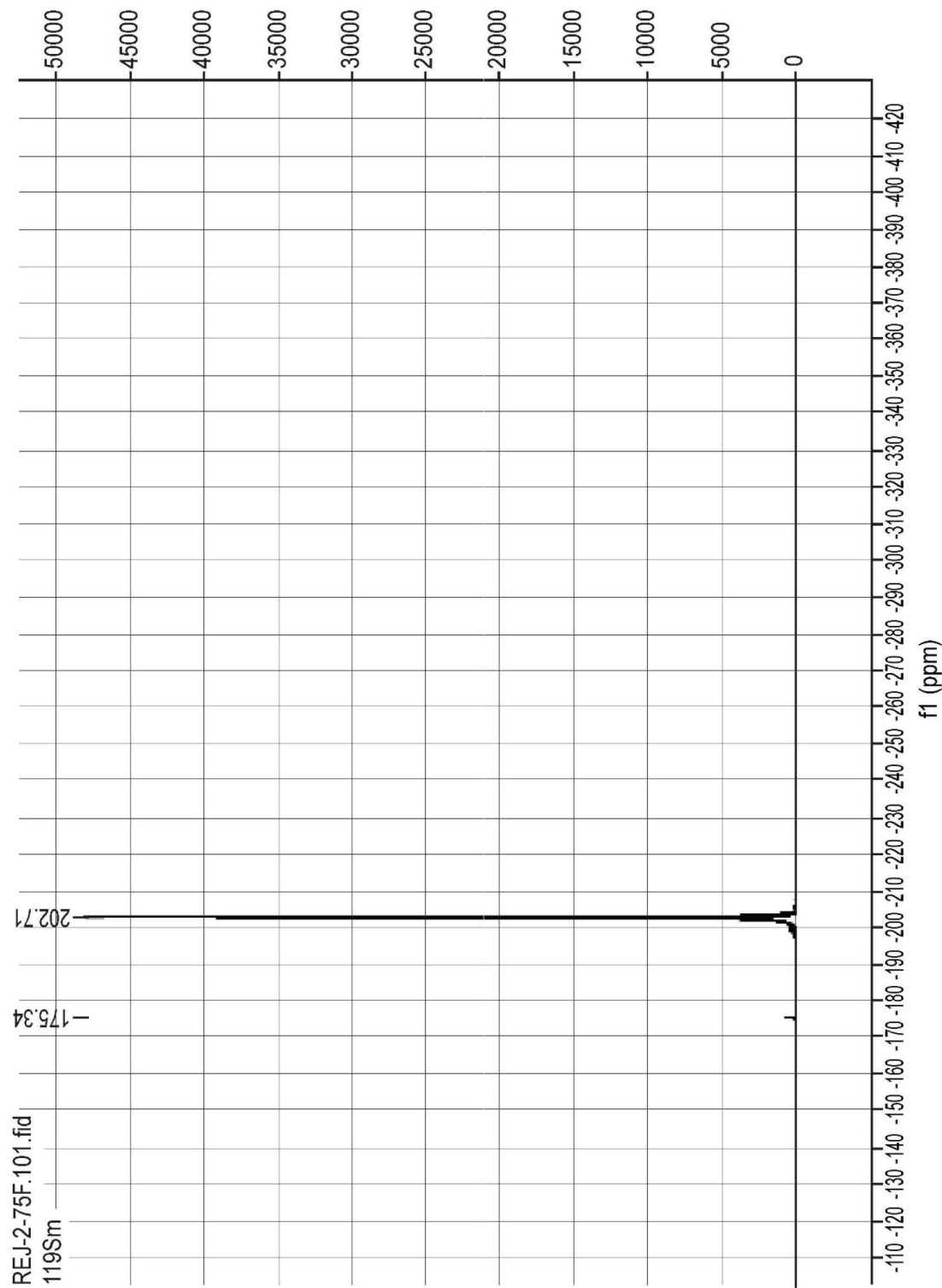
【發明圖式】



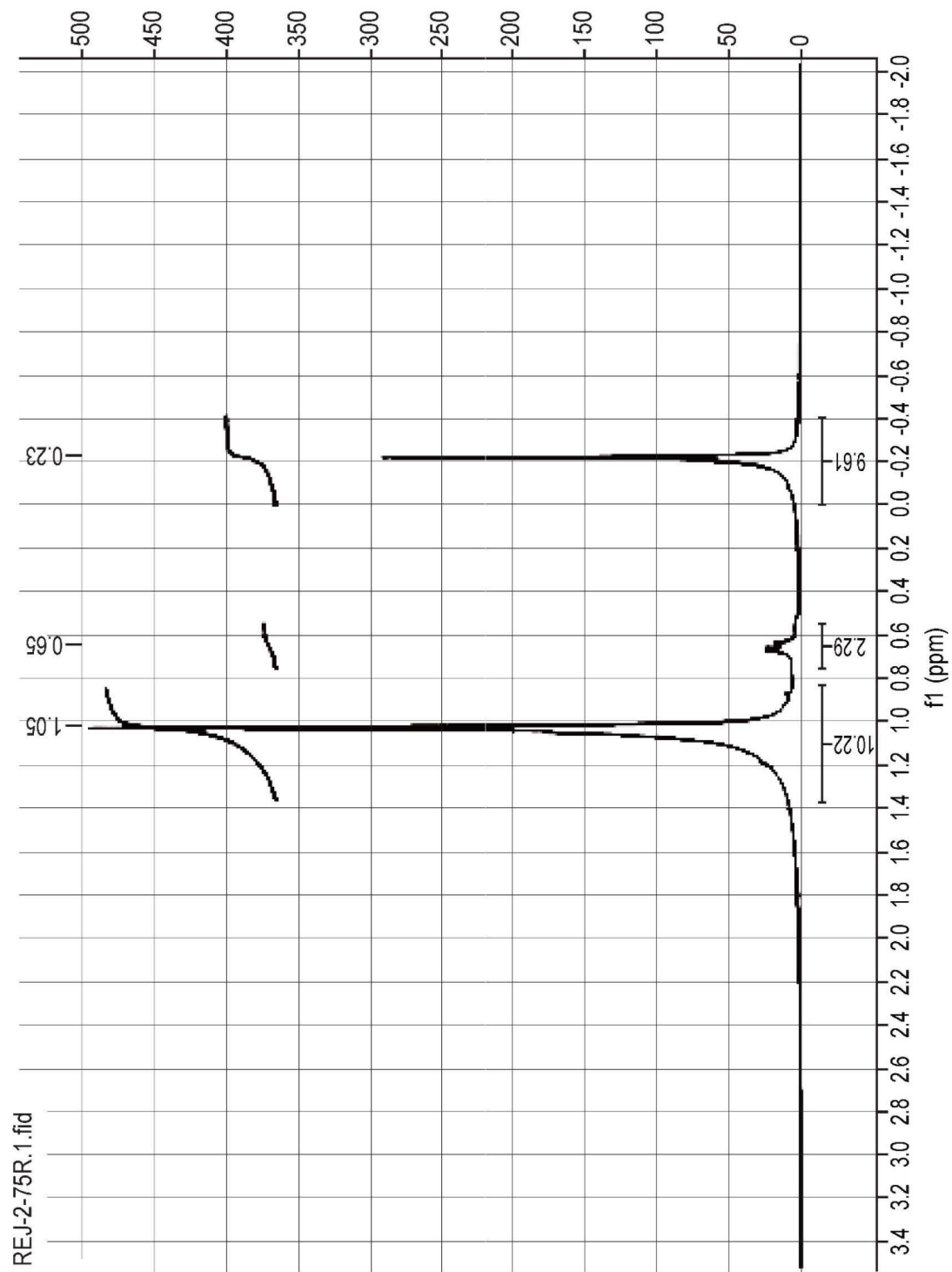
第 1 圖



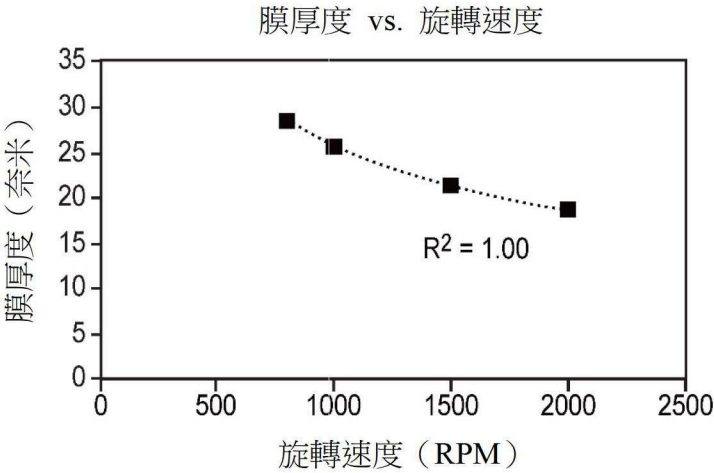
第 2 圖



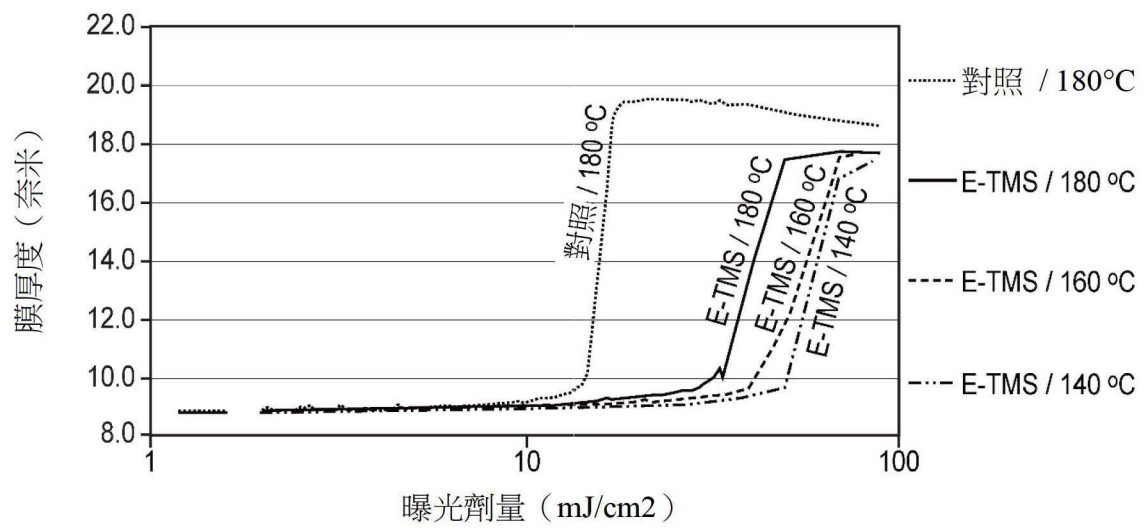
第 3 圖



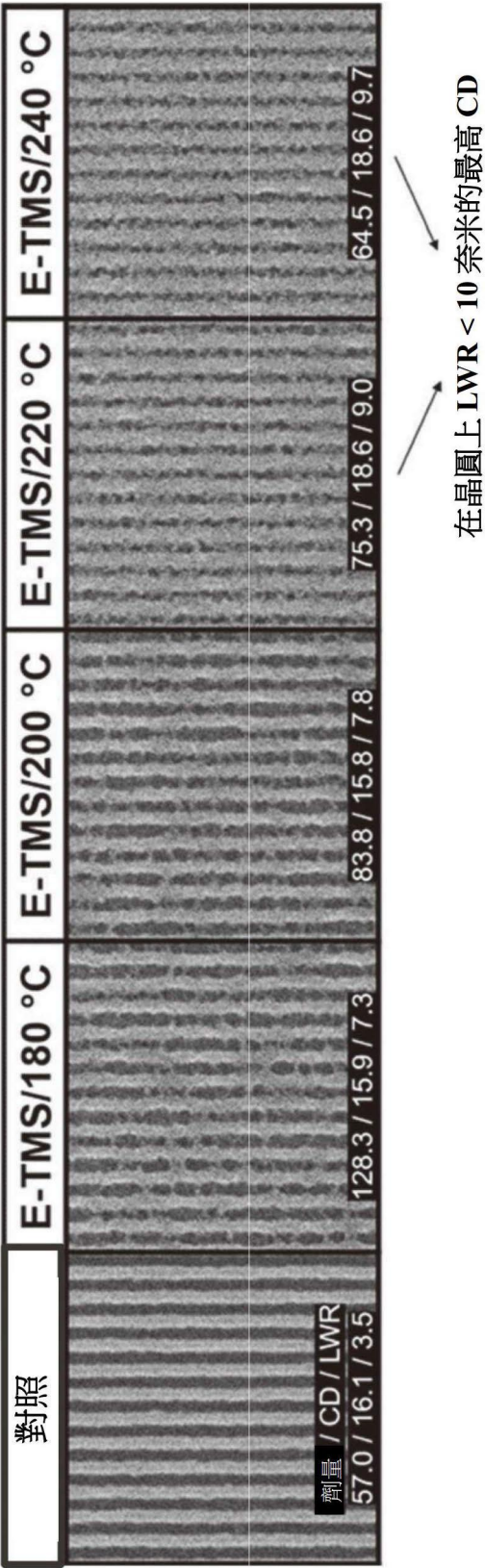
第 4 圖



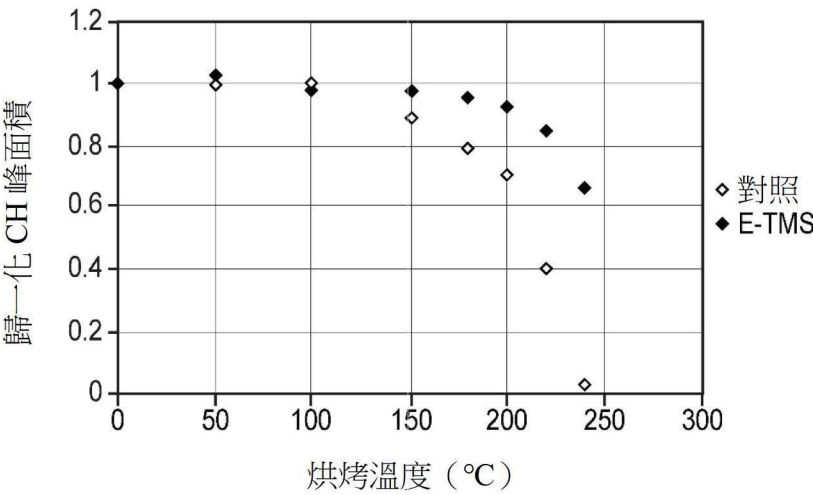
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖