



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I865916 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：111133130

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : **C07F7/22 (2006.01)** **G03F7/004 (2006.01)**
G03F7/16 (2006.01) **G03F7/20 (2006.01)**
H01L21/02 (2006.01) **H01L21/033 (2006.01)**
B81C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2021/09/01 美國 63/239,648

(71)申請人：美商恩特葛瑞斯股份有限公司(美國)ENTEGRIS, INC. (US)
美國(72)發明人：艾曼特 大衛 M ERMERT, DAVID M. (US)；卡麥隆 湯姆 M CAMERON,
TOM M. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

WO 2021/029215A1

WO 2021/058986A1

期刊 Lingfang Wang, Christos E. Kefalidis, Thierry Roisnel, Sourisak Sinbandhit, Laurent Maron, Jean-François Carpentier, and Yann Sarazin, "Structure vs ^{119}Sn NMR Chemical Shift in Three- Coordinated Tin(II) Complexes: Experimental Data and Predictive DFT Computations", *Organometallics*, 34, 11, ACS Publications, 4 November 2014, 2139-2150.

期刊 Marilyn M. Olmstead and Philip P. Power, "Structural studies of tin(II) and lead(II) dimethylamides: x-ray crystal structure of $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ and isolation of its lead analog", *Inorganic Chemistry*, 23, 4, ACS Publications, 1 February 1984, 413-415.

期刊 Ralf Müller, Francisco Hernandez-Ramirez, Hao Shen, Hongchu Du, Werner Mader, and Sanjay Mathur, "Influence of Precursor Chemistry on Morphology and Composition of CVD-Grown SnO_2 Nanowires", *Chemistry of Materials*, 24, 21, ACS Publications, 14 October 2012, 4028-4035.

期刊 Timothy J. Boyle, Todd M. Alam, Mark A. Rodriguez, and Cecilia A. Zechmann, "Hydrolysis of Tin(II) Neo-pentoxide: Syntheses, Characterization, and X-ray Structures of $[\text{Sn}(\text{ONep})_2]_\infty$, $\text{Sn}_5(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-ONep})_6$, and $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-ONep})_4$ Where $\text{ONep} = \text{OCH}_2\text{CMe}_3$ ", *Inorganic Chemistry*, Vol 41, issue 9, ACS Publications, 04 April 2002, 2574-2582.

期刊 Timothy J. Boyle, Thu Q. Doan, Leigh Anna M. Steele, Christopher Apblett, Sarah M. Hoppe, Krista Hawthorne, Robin M. Kalinich and Wolfgang M. Sigmund, "Tin(ii) amide/alkoxide coordination compounds for production of Sn-based nanowires for

lithium ion battery anode materials", Dalton Transactions, Vol 41, issue 31, Royal Society of Chemistry, 04 July 2012, 9349-9364.

審查人員：曾俊豪

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：1 共 27 頁

(54)名稱

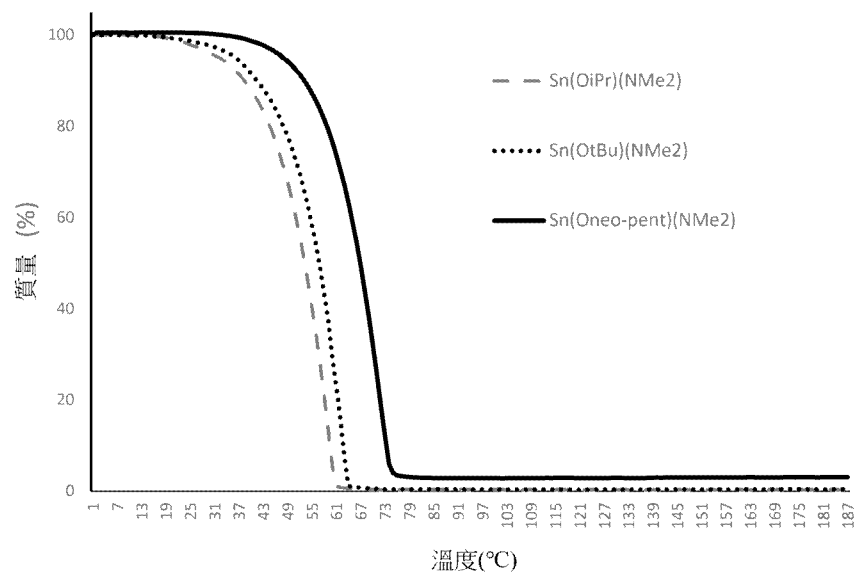
用於 EUV-可圖案化的膜之醯胺/烷氧化錫(II)前驅物

(57)摘要

本發明提供某些混合醯胺/烷氧化錫(II)前驅物化合物。該等化合物可用於將諸如氧化錫膜之含錫膜氣相沈積至微電子裝置之表面上之前驅物組合物中。當在氣相沈積製程中與某些相對反應物(counter-reactant)配對時，該等前驅物化合物可用於例如在微電子裝置製造中使用之極紫外光(EUV)微影技術。在此製程中，所得有機錫聚合物表面因此在曝露於經圖案化 EUV 光束時之情況下係 EUV-可圖案化的，所曝露部分經受進一步反應，因此形成化學及物理上不同之區域；此差異使得能夠對所曝露區域及/或非曝露區域進行進一步處理及微影以及為尋求最終製成之微電子裝置進行微影。

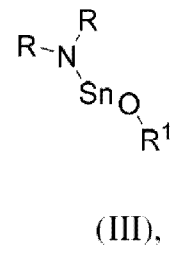
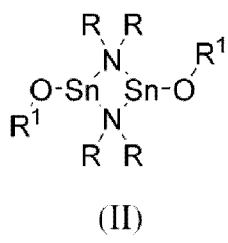
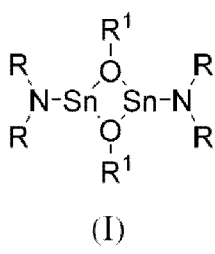
The invention provides certain mixed Sn (II) amide/alkoxide precursor compounds. These compounds are useful in precursor compositions in the vapor deposition of tin-containing films such as tin oxide films onto a surface of a microelectronic device. These precursor compounds are useful in, for example, extreme ultraviolet light (EUV) lithography techniques used in microelectronic device manufacturing when paired with certain counter-reactants in a vapor deposition process. In this process, the resulting organotin polymeric surface is thus EUV-patternable insofar as when exposed to a patterned beam of EUV light, exposed portions are subjected to further reaction, thus creating regions which are chemically and physically different; this difference enables further processing and lithography of exposed regions and/or non-exposed regions and lithography in pursuit of the ultimate fabricated microelectronic device.

指定代表圖：



【圖1】

特徵化學式：





I865916

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於EUV-可圖案化的膜之醯胺/烷氧化錫(II)前驅物

【英文發明名稱】

TIN(II) AMIDE/ALKOXIDE PRECURSORS FOR EUV-PATTERNABLE FILMS

【中文】

本發明提供某些混合醯胺/烷氧化錫(II)前驅物化合物。該等化合物可用於將諸如氧化錫膜之含錫膜氣相沈積至微電子裝置之表面上之前驅物組合物中。當在氣相沈積製程中與某些相對反應物(counter-reactant)配對時，該等前驅物化合物可用於例如在微電子裝置製造中使用之極紫外光(EUV)微影技術。在此製程中，所得有機錫聚合物表面因此在曝露於經圖案化EUV光束時之情況下係EUV-可圖案化的，所曝露部分經受進一步反應，因此形成化學及物理上不同之區域；此差異使得能夠對所曝露區域及/或非曝露區域進行進一步處理及微影以及為尋求最終製成之微電子裝置進行微影。

【英文】

The invention provides certain mixed Sn (II) amide/alkoxide precursor compounds. These compounds are useful in precursor compositions in the vapor deposition of tin-containing films such as tin oxide films onto a surface of a microelectronic device. These precursor compounds are useful in, for example, extreme ultraviolet light (EUV) lithography techniques used in microelectronic device manufacturing

when paired with certain counter-reactants in a vapor deposition process. In this process, the resulting organotin polymeric surface is thus EUV-patternable insofar as when exposed to a patterned beam of EUV light, exposed portions are subjected to further reaction, thus creating regions which are chemically and physically different; this difference enables further processing and lithography of exposed regions and/or non-exposed regions and lithography in pursuit of the ultimate fabricated microelectronic device.

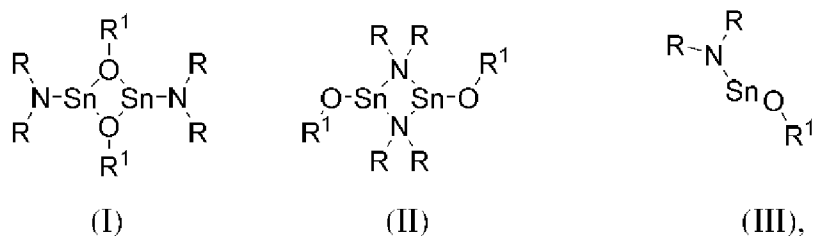
【指定代表圖】

圖 1

【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】

用於EUV-可圖案化的膜之醯胺/烷氧化錫(II)前驅物

【英文發明名稱】

TIN(II) AMIDE/ALKOXIDE PRECURSORS FOR EUV-PATTERNABLE FILMS

【技術領域】

【0001】本發明屬有機錫化學領域。具體而言，本發明係關於某些Sn(II)氣相沈積之前驅物化合物及其合成方法。

【先前技術】

【0002】某些有機金屬化合物已展示可在諸如在微電子裝置之製造中使用之極紫外(EUV)微影技術之應用中用作高純度金屬氧化物膜之沈積中之前驅物。在此製程中，某些有機金屬前驅物係連同相對反應物一起用以形成聚合有機金屬膜。然後，在表面上形成圖案，曝露EUV-可圖案化的膜涉及使用經圖案化EUV光束對該膜進行曝露，隨後在環境空氣中將所得微電子裝置表面曝露於曝露後烘烤。此利用圖案化EUV光之處理留下該表面之一些經曝露部分及一些非曝露部分，從而因兩個區域中之不同物理及化學差異而使得能夠進一步操縱及圖案化。例如，參見美國專利公開案2021/0013034。

【0003】因此，需要進一步開發可用於此乾式(光)抗蝕劑製程中之前驅物組合物與相對反應物對。

【發明內容】

【0004】概言之，本發明提供某些醯胺錫(II)、烷氧化錫(II)及混合

醯胺/烷氧化錫(II)前驅物化合物。該等化合物可用於將諸如氧化錫膜之含錫膜氣相沈積至微電子裝置基板之表面上之前驅物組合物中。另外，當在氣相沈積製程中與某些共反應物配對時，本發明之前驅物化合物可用於例如在微電子裝置製造中使用之極紫外光(EUV)微影技術。在此製程中，所得有機錫聚合物表面因此在曝露於經圖案化EUV光束時之情況下係EUV-可圖案化的，所曝露部分經受進一步反應，因此形成化學及物理上不同之區域，此差異使得能夠對所曝露區域及/或非曝露區域進行進一步處理及微影以及為尋求最終製成之微電子裝置進行微影。

【圖式簡單說明】

【0005】圖1係化合物 $\text{Sn}(\text{O}-\text{第三丁基})(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ 、 $\text{Sn}(\text{O}-\text{異丙基})(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ 、 $\text{Sn}(\text{O}-\text{新戊基})(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ 及 $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$ 之STA-DSC曲線圖(同步熱分析-差示掃描量熱法)。

【實施方式】

優先權聲明

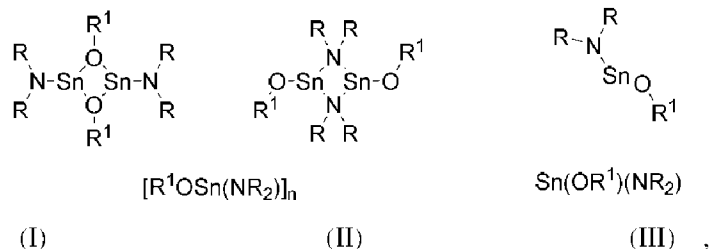
【0006】本發明主張於2021年9月1日提出申請且以引用方式併入本發明之美國臨時專利第63/239,648號之優先權。

【0007】如本說明書及隨附申請專利範圍中所使用，除非內容另有明確指示，否則單數形式「一(a)」、「一(an)」及「該(the)」包括複數個指示物。如本說明書及隨附申請專利範圍中所使用，除非內容另有明確指示，否則術語「或」通常採用其包括「及/或(and/or)」之意義。

【0008】術語「約」通常係指視為等效於所述值(例如，具有相同功能或結果)之數值範圍。在許多情形中，術語「約」可包括被捨入至最接近的有效數字之數值。

【0009】使用端點表達之數值範圍包括歸屬於該範圍內之所有數值(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及5)。

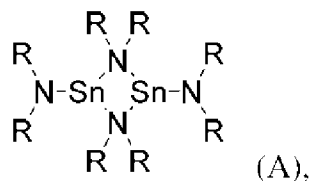
【0010】在一個態樣中，本發明提供前驅物組合物，其包含選自以下式(I)、(II)及(III)之至少一種化合物：



其中R係C₁-C₄烷基，且R¹係C₁-C₅烷基。在一個實施例中，該組合物含有不超過100 ppm之除式(I)、(II)及(III)化合物之外的材料。

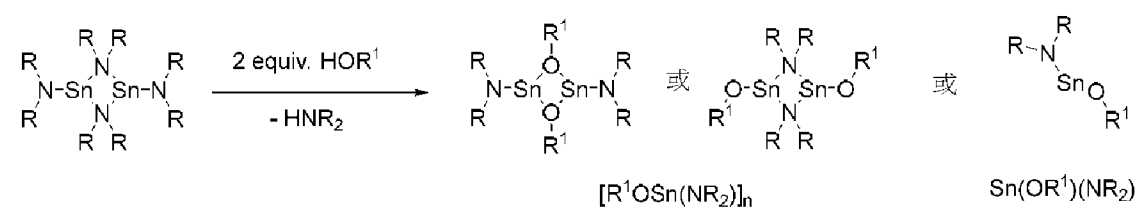
【0011】在上述式中，R¹選自諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基及新戊基之基團。在一個實施例中，每一R係甲基，且每一R¹係異丙基。在一個實施例中，每一R係甲基，且每一R¹係第三丁基。在一個實施例中，每一R係甲基，且每一R¹係異丙基。在另一實施例中，每一R係甲基，且每一R¹係新戊基。在某些實施例中，前驅物組合物係高純度的，且因此含有不超過50或10或1 ppm之除所述式(I)、(II)及(III)化合物之外的材料。在某些實施例中，除所陳述化合物之外的材料係含矽材料。

【0012】在另一態樣中，式(I)、(II)及(III)化合物係在一個步驟中經由下式化合物：



其中每一R係C₁-C₄烷基，與式HOR¹之醇(其中R¹係C₁-C₅烷基)反應

來製備。在此反應中，可利用諸如己烷之非極性非質子溶劑。參見下文方案1：



方案1

(A) (I) (II) (III)

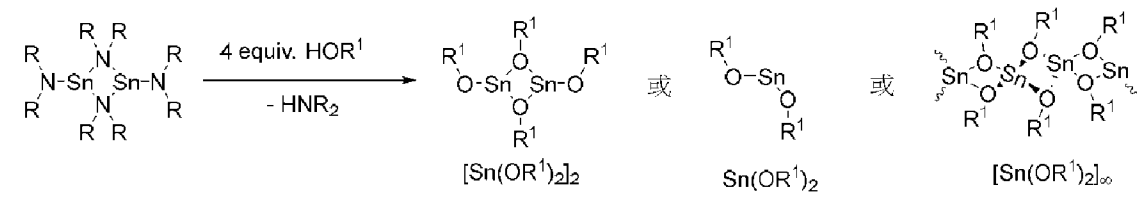
【0013】此合成方法產生包含式(I)及/或(II)及/或(III)化合物之產物，該等化合物係單獨地、作為混合物或者作為每一化合物與另一化合物處於動態平衡之混合物。該等有機錫前驅物化合物呈液體或固體形式，且具有足夠揮發性以在期望將含錫膜沈積至微電子裝置之表面上時可用於各種氣相沈積製程。

【0014】如上文所述之式(A)之起始材料可使用以下方法以高純度形式製備。已發現式(A)化合物係光敏的，其中分解副產物呈氣態形式。一般而言，將SnCl₂溶解於諸如四氫呋喃之極性非質子溶劑中，冷卻至約15℃之溫度，且然後用化學計量量之固體LiN(R)₂ (例如，LiN(CH₃)₂，其中R係甲基)之一部分處理。然後使該輕微放熱反應冷卻回至約15℃，且然後添加額外部分，且重複循環直至完成為止。所得反應混合物然後在真空中蒸發，且用諸如己烷之非極性溶劑洗滌所得固體。自己烷再結晶通常產生至少約99.0%或至少約99.7%之純度。(換言之，小於約1重量%之雜質。)已發現此添加次序及溶劑選擇係至關重要的；然而，若將SnCl₂添加至非極性溶劑(例如己烷)中之LiN(CH₃)₂，則化合物LiSn(N(CH₃)₂)₃被分離為主要產物而非期望的[Sn(N(CH₃)₂)₂]₂化合物。

【0015】使用此方法，式(A)化合物可在有或沒有後續純化之情況下製備，且因此提供具有小於約1重量%、小於約0.5重量%或小於約0.1重量%之除式(A)化合物之外之雜質的材料。據信此純度位準有助於使式(A)化合物能夠直接作為液體前驅物用於將含錫膜氣相沈積至微電子裝置基板上。因此，在第三態樣中，本發明提供用於在反應區中將含錫膜沈積至微電子裝置之表面上之方法，該方法包含在氣相沈積條件下將包含至少一種式(A)化合物之前驅物組合物引入至該反應區中，到達反應區中之該表面。

【0016】在上述態樣中，如上文在方案1中所述，基於式(A)之起始材料之莫耳數，式HOR¹之試劑係以大約兩莫耳當量(例如，約1.8至約2.2莫耳當量)之量利用。

【0017】在另一態樣中，本發明提供第二態樣之方法，其中基於式(A)之起始材料之莫耳數，以大約四莫耳當量(例如，自約3.6至約4.4、或約3.8至約4.2或約3.9至約4.1莫耳當量)之量利用式HOR¹之試劑，以提供式(IV)、(V)及(VI)化合物。此反應如下文方案II中所繪示進行：



方案II.

(A)

(IV)

(V)

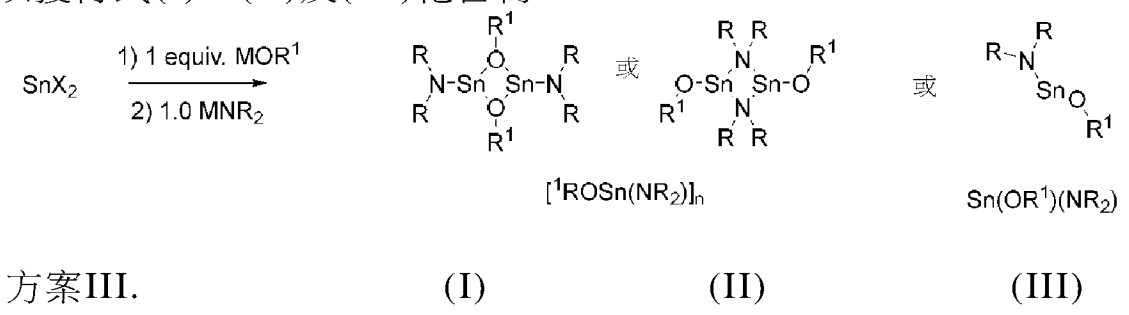
(VI)

【0018】在另一態樣中，本發明提供前驅物組合物，其包含選自式(IV)、(V)及(VI)之至少一種化合物，其中該組合物含有不超過100 ppm之除式(IV)、(V)及(VI)化合物之外的材料。在某些實施例中，該等前驅物組合物係高純度的，且因此含有不超過50或10或1 ppm之除所述式(IV)、

(V)及(VI)化合物之外的材料。在某些實施例中，除所陳述之化合物之外的材料係含矽化合物。

【0019】式(IV)、(V)及(VI)化合物可與上文所提到之化合物(I)、(II)及(III)一起用作前驅物。與化合物(I)、(II)及(III)一樣，此合成方法產生包含式(IV)及/或(V)及/或(VI)化合物之產物，該等化合物係單獨地、作為混合物或作為每一化合物與另一化合物處於動態平衡之混合物。

【0020】在另一態樣中，式 SnX_2 化合物(其中X選自氯、溴或碘)與大約一莫耳當量(例如，約0.8至約1.2或約0.9至約2.1莫耳當量)之式 MOR^1 化合物以及大約一莫耳當量(例如，約0.8至約1.2或約0.9至約2.1莫耳當量)之式 $\text{MN}(\text{R})_2$ 化合物(其中M選自週期表之第I及II族)根據以下方案III反應，以獲得式(I)、(II)及(III)化合物：



【0023】在一個實施例中，M選自鋰、鈉、鉀及鎂。

【0024】在另一態樣中，本發明提供式(IV)、(V)及(VI)化合物，據信該等化合物可如關於化合物(I)、(II)及(III)所闡述用作前驅物。

【0025】如上所述，據信本發明之化合物尤其可用於使用極紫外光(EUV)技術對微電子裝置基板進行圖案化。就此而言，參見以引用方式併入本文中之美國專利公開案2021/0013034。經考慮，本發明之呈蒸氣流形式之前驅物組合物以在諸如矽晶圓之微電子裝置表面上形成寡聚或聚合形式之有機金屬材料之方式與相對反應物混合。以此方式，鑒於如此形成之膜具有與EUV光之反應性，該膜變成EUV-可圖案化的膜。

【0026】因此，在另一態樣中，本發明提供用於在反應區中將EUV-可圖案化的膜沈積至微電子裝置之表面上之方法，該方法包含將選自以下各項之反應物引入至該反應區中：

- a. 前驅物組合物，其選自式(I)至(VI)及(A)之至少一種化合物；及
- b. 至少一種相對反應物，其選自能夠在氣相沈積條件下與-O-R¹及-N(R)₂部分反應之化合物，其中R¹選自C₁-C₅烷基，且R係C₁-C₄烷基。

【0027】如所陳述，適宜相對反應物係能夠替代如上文所闡明之式(I)至(VI)及(A)化合物上之-O-R¹及/或-N(R)₂基團之彼等化合物，且包括諸如以下各項之材料：水、過氧化物(例如過氧化氫)、二羥基或多羥基醇、硫化氫、二硫化氫、三氟乙醛一水合物、氟化二羥基或多羥基醇及氟化二醇類。

【0028】如此形成之薄膜係包含SnO_x之寡聚或聚合有機金屬材料，其中x為約0.1至約2。另外，該等EUV-可圖案化的薄膜之厚度通常自約0.5至約100 nm變化。

【0029】在某些實施例中，氣相沈積條件包含稱為化學氣相沈積、脈衝化學氣相沈積及原子層沈積之反應條件。在脈衝化學氣相沈積之情況下，可在有或沒有中間(惰性氣體)吹掃步驟之情況下利用前驅物組合物及相對反應物之一系列交替脈衝使膜厚度積累至期望端點。

【0030】在某些實施例中，上文所繪示之前驅物化合物之脈衝時間(即，前驅物曝露於基板之持續時間)在介於約1與30秒之間之範圍內。當利用吹掃步驟時，持續時間係自約1至20秒或1至30秒。在其他實施例中，共反應物之脈衝時間在自5至60秒之範圍內。

【0031】在一個實施例中，氣相沈積條件包含反應區中約0°C至約250°C或約22°C至約150°C之溫度及約10毫托(mTorr)至約10托之降低之壓力。

【0032】上述包含選自式(I)至(VI)及(A)中之至少一者之化合物之前驅物組合物在結合上文所提到之相對反應物材料使用時可用以形成(a)含錫膜及(b)高純度EUV-可圖案化的膜。在第八及第九態樣中，可利用諸如化學氣相沈積(CVD)、數位(脈衝) CVD、原子層沈積(ALD)或可流動化學氣相沈積(FCVD)之任何適宜氣相沈積技術。

【0033】在本發明之第十態樣中，上述化合物可在反應區中以任何適宜方式(例如，以單晶圓CVD或ALD或者在含有多個晶圓之熔爐中)與相對反應物以及期望微電子裝置基板之表面反應。

【0034】或者，本發明之方法可作為ALD或類似ALD之方法實施。如本文所用，術語「ALD或類似ALD」係指諸如以下各項之方法：(i)將包括前驅物組合物(包含選自式(I)至(VI)之化合物)以及(在第九態樣之情況下)相對反應物之每一反應物依序引入至諸如單晶圓ALD反應器、半批

式ALD反應器或批式爐ALD反應器之反應器中；或(ii)藉由將基板移動或旋轉至反應器之不同區段以將每一反應物曝露於基板或微電子裝置表面，且每一區段由惰性氣體幕隔開，亦即，空間ALD反應器或卷對卷ALD反應器。

【0035】本文中所揭示之沈積方法可涉及一或多種吹掃氣體。用於吹掃掉未消耗反應物及/或反應副產物之吹掃氣體係不與前驅物組合物或相對反應物反應之惰性氣體。例示性吹掃氣體包括(但不限於)氬、氮、氦、氖及其混合物。在某些實施例中，將諸如Ar之吹掃氣體以約10至約2000 sccm範圍內之流速供應至反應器中達約0.1至1000秒，藉此吹掃未反應材料及可留在反應器中之任何副產物。此等吹掃氣體亦可用作前驅物組合物及相對反應物中任一者或兩者之惰性載氣。

【0036】供應前驅物組合物及相對反應物之各別步驟可藉由改變供應其之順序及/或改變所得EUV-可圖案化的膜之化學計量組成來執行。

【0037】將能量施加至反應區中之前驅物組合物及共反應物以誘發反應並在微電子裝置表面上形成EUV-可圖案化的膜。此能量可由(但不限於)以下各項提供：熱、脈衝熱、電漿、脈衝電漿、螺旋波電漿、高密度電漿、感應耦合電漿、X射線、電子束、光子、遠端電漿方法及其組合。在某些實施例中，次級RF頻率源可用於改質基板表面處之電漿特性。在其中沈積涉及電漿之實施例中，電漿產生製程可包含：直接電漿產生製程，其中在反應器中直接產生電漿；或另一選擇遠端電漿產生製程，其中在反應區及基板「遠端」產生電漿，該電漿被供應至反應器中。

【0038】如本文所用，術語「微電子裝置」對應於半導體基板(包括3D NAND結構)、平板顯示器以及經製造用於微電子、積體電路或電腦晶

片應用之微機電系統(MEMS)。應理解，術語「微電子裝置」不意欲以任何方式限制，且包括最終將變成微電子裝置或微電子總成之任何基板，諸如矽晶圓。此等微電子裝置含有至少一個基板，該至少一個基板可選自例如錫、 SiO_2 、 Si_3N_4 、OSG、FSG、碳化錫、氮化碳化錫、氮化錫、氮化氮化錫、碳氮化錫、氮化碳氮化錫、氮化硼、抗反射塗層、光阻劑、鍺、含鍺、含硼、Ga/As、撓性基板、多孔無機材料、諸如銅及鋁之金屬以及諸如但不限於TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W或WN之擴散障壁層。因此，在第十一態樣中，本發明提供微電子裝置基板，其具有藉由本文中所闡述之方法沈積於其上之EUV-可圖案化的膜。

【0039】另一態樣係關於套組，其在一或多個容器中包括適用於沈積本發明之EUV-可圖案化的膜之一或多種組分。套組之容器必須適於儲存及運輸該等組合物，且有利地包括用於將一或多個容器中之組分供給至反應區中之構件，在該反應區中EUV-可圖案化的膜之沈積形成於微電子裝置基板上。另外，容器及系統可包括用於將組合物分配至處理工具之分配埠。

【0040】因此，在另一態樣中，本發明包含套組，其在一或多個容器中包含選自以下各項之一或多種組分：

a. 前驅物組合物，其包含如本文中所闡明之至少一種式(I)至(VI)或(A)化合物；及

b. 至少一種相對反應物，其選自能夠與 $-\text{O}-\text{R}^1$ 及 $-\text{N}(\text{R})_2$ 部分反應之化合物，其中 R^1 選自 C_1 - C_5 烷基，且 R 係 C_1 - C_4 烷基。

【0041】在某些實施例中，相對反應物選自水、過氧化物、二羥基或多羥基醇、硫化氫、二硫化氫、三氟乙醛一水合物、氟化二羥基或多羥

基醇及氟化二醇類。

【0042】實例-

【0043】實例1 $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ 之合成

【0044】(注意：在處置 $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$ 時必須小心，因為其係光敏的。光化學分解導致產生錫金屬及氣體副產物，此可建立壓力且產生能量混合物。)

【0045】在不存在環境光之情況下操作之充氮手套箱中，將 SnCl_2 (60g, 313 mmol)加載至裝備有加料漏斗、攪拌槳及熱電偶之1L 3頸夾套燒瓶中。然後，將 SnCl_2 溶解於四氫呋喃(500 mL)中，藉此觀察到輕微放熱(31°C)。將夾套燒瓶用鋁箔覆蓋並冷卻至15°C，且經10分鐘添加固體 $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ (5g)。在此時間期間，罐溫度自15.1°C上升至24.4°C。然後，使反應冷卻回至15°C，然後添加隨後5g配額之 LiNMe_2 。繼續 LiNMe_2 以5g增量經10分鐘時間之重複添加及冷卻循環直至添加完所有 LiNMe_2 (32.7g, 641 mmol)為止。在添加最後 LiNMe_2 部分之後，一旦放熱終止，即停止對夾套燒瓶之冷卻，並將反應在室溫下攪拌30分鐘。此時，反應呈現為深灰色混合物，且藉助可棄式聚乙烯過濾料進行過濾。將所得深棕色溶液在降低之壓力下藉助加熱(35°C)乾燥以產生灰色固體，將其用己烷(100 mL)洗滌，且使用相同條件重新乾燥。所得自由流動灰色粉末在65°C下用己烷(250 mL)萃取，經可棄式聚乙烯料過濾，用己烷(50 mL)洗滌濾餅，並將合併之有機層在降低之壓力下乾燥，以產生作為自由流動之淺黃色粉末之產物。產率：60.77g, 93.8%。將產物在65°C下溶解於己烷(125 mL)中，藉由在冷凍器中在-35°C下冷卻再結晶，將母液傾析出，並將產物在降低之壓力下乾燥以產生56.3g (產率：86.9%)純度為99.79%之

結晶 $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ 。 ^1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz) ; d , 24H, 2.80 ppm ;
 ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100 MHz) ; 44.38 ppm ; ^{119}Sn -NMR (C_6D_6 , 150 MHz) ; 123.80 ppm。(「Me」= 甲基)

【0046】實例2 $\text{LiSn}(\text{NMe}_2)_3$ 之合成

【0047】在充氮手套箱中，2L 3頸半夾套式燒瓶裝備有頂置槳式攪拌器、氣體入口轉接器和廣口漏斗。使用填充有矽油之外部冷卻器將燒瓶冷卻至 2°C 。使用容量燒瓶量測出正丁基鋰(1.6M於己烷中，1L，1.6莫耳)，且在攪拌的同時將其添加至經冷卻3頸燒瓶。將溶液冷卻15分鐘，且用冷凝器替代廣口漏斗。含有二甲胺之貯氣瓶配備有 $\frac{1}{4}$ " PTFE管，經由氣體入口轉接器連接至3頸燒瓶，並在天平上進行配衡。將氣體入口管置於nBuLi溶液下方1"處，且將二甲胺氣體以0.55g/min之速率添加至攪拌溶液。隨著二甲胺添加，反應混合物變得略混濁，且觀察到增加之白色沈澱量。在消耗完78g (1.70莫耳)二甲胺之後，暫停氣體添加，將反應用己烷(400 mL)稀釋，且用熱電偶替代氣體入口轉接器。用加料漏斗替代燒瓶冷凝管，且將 SnCl_2 以50g等分試樣以1小時增量添加，其中溫度經3小時之過程自 24.7°C 緩慢上升至 25.9°C 。在完成 SnCl_2 (153g，0.81莫耳)之添加後，將反應在 50°C 下攪拌過夜。

【0048】次日早上，將呈現為棕色/灰色混合物之反應藉助可棄式2L聚乙烯過濾料熱過濾至裝備有磁性攪拌棒之2L 4頸燒瓶中，燒瓶及濾餅用額外己烷(100 mL)洗滌，且合併之亞麻色溶液在降低之壓力下加熱進行乾燥，以產生作為自由流動之淡黃色結晶粉末之 $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ (60.19g，0.14莫耳)，如由與此分子之先前報告一致之在 C_6D_6 溶液上收集之 ^1H -及 ^{119}Sn -NMR所證實。濾餅用四氫呋喃(2 x 150 mL)萃取，直至濾液無色為

止。將所得深紅色/棕色溶液在降低之壓力下乾燥，以產生作為灰白色固體及主要分離產物之 $\text{LiSn}(\text{NMe}_2)_3$ (127.9 g, 0.62 莫耳)。 ^1H -NMR (d_8 -THF, 400 MHz); s , 18H, 2.57 ppm; ^7Li -NMR (d_8 -THF, 155 MHz); 2.99 ppm; ^{13}C -NMR (d_8 -THF, 100 MHz); 44.68 ppm; ^{119}Sn -NMR (d_8 -THF, 150 MHz); 57.10 ppm。

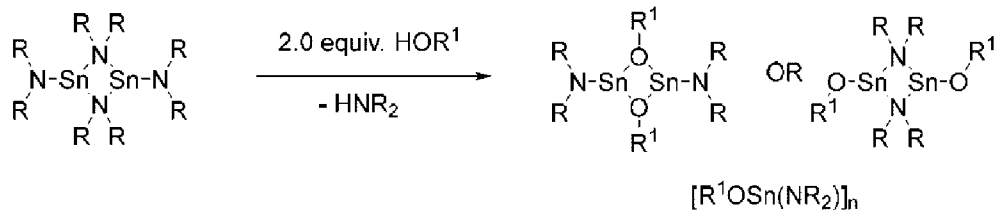
【0049】實例3 二甲醯胺基-異丙氧化錫(II)之合成

【0050】在充氮手套箱中，將 $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$ (3.0 g, 7.21 mmol) 加載至裝備有磁性攪拌棒之40 mL小瓶中，且用己烷(9 mL)稀釋以形成略混濁之黃色混合物。單獨地，將異丙醇(HO^iPr) (0.865 g, 14.4 mmol)用己烷(6 mL)稀釋，且將所得溶液在2分鐘之過程內逐滴添加至 $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$ 溶液。逐漸地，該反應呈現為淺黃色溶液，且在攪拌十分鐘之後，在降低之壓力下去除揮發物以產生淡黃色液體。將產物加載至裝備有磁性攪拌棒之50 mL燒瓶中，藉此將短程蒸餾頭連同10 mL收集燒瓶一起附接，且使設備位於加熱包中且置於動態真空下。將產物在67°C之頭溫度及1.62托之系統壓力下蒸餾為淺黃色液體。將該產物分離為略微黃色之液體(質量：1.90 g, 產率：59%)。 ^1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz); d , 6H, 1.31 ppm; s , 6H, 2.44 ppm; sept, 1H, 4.42 ppm; ^{119}Sn -NMR (C_6D_6 , 150 MHz); 31.83 ppm。

【0051】實例4 二甲醯胺基第三丁基氧化錫(II)之合成

【0052】在充氮手套箱中，將 $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$ (5 g, 12.0 mmol)加載至裝備有磁性攪拌棒之40 mL小瓶中，且用己烷(10 mL)稀釋以形成略混濁之黃色混合物。在單獨小瓶中，將第三丁醇(HO^tBu) (1.77 g, 23.9 mmol)溶解於己烷(5 mL)中，並在攪拌的同時逐滴添加至 $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$

混合物，其中在醇添加時觀察到起泡。在完成添加之後，反應呈現為無色溶液，並將反應在RT下攪拌1小時，此時，在降低之壓力下去除揮發物以獲得淺黃色液體。將產物在充氮手套箱中以類似於針對二甲醯胺基-異丙氧化錫(II)所報告之程序在73至77°C之加熱溫度範圍下且在1.82至1.75托之系統壓力下進行蒸餾。將產物分離為淺黃色液體(質量3.2 g，產率：57%)。¹H-NMR (C₆D₆，400 MHz)；*d*，9H，1.38 ppm；*s*，6H，2.44 ppm；¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆，150 MHz)；31.77 ppm。



同步熱分析：

化合物	沸點	熔點 (藉由DSC)	室溫下之物理狀態	T ₅₀ (°C)	殘餘質量 (%)
1*	73°C (1.82托)		液體	170	0.40
2	67°C (1.62托)		液體	161.3	0.37
3			液體	197.2	3.09
4		100.2	固體	162.7	19.38

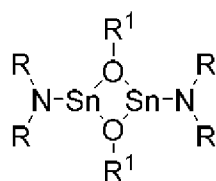
*圖例(化合物編號)：

- 1. Sn(O-第三丁基)(N(CH₃)₂)
- 2. Sn(O-異丙基)(N(CH₃)₂)
- 3. Sn(O-新戊基)(N(CH₃)₂)
- 4. [Sn(N(CH₃)₂)₂]₂

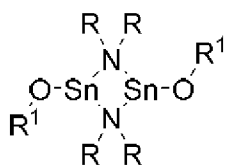
【0053】態樣

【0054】在第一態樣中，本發明提供前驅物組合物，其包含選自以

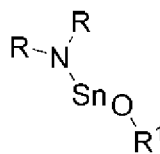
下式(I)、(II)及(III)之至少一種化合物：



(I)



(II)



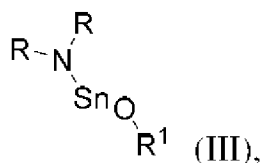
(III),

其中R係C₁-C₄烷基，且R¹係C₁-C₅烷基。

【0055】在第二態樣中，本發明提供第一態樣之組合物，其中該組合物含有不超過100 ppm之除式(I)、(II)及(III)化合物之外的材料。

【0056】在第三態樣中，本發明提供第一或第二態樣之前驅物組合物，其中R係甲基，且R¹選自甲基、乙基、異丙基、第三丁基及新戊基。

【0057】在第四態樣中，本發明提供第一、第二或第三態樣之組合物，其包含至少一種式(III)化合物



其中R係甲基，且R¹選自甲基、乙基、異丙基、第三丁基及新戊基。

【0058】在第五態樣中，本發明提供第一或第四態樣之前驅物組合物，其中R係甲基，且R¹係甲基。

【0059】在第六態樣中，本發明提供第一或第四態樣之前驅物組合物，其中R係甲基，且R¹係乙基。

【0060】在第七態樣中，本發明提供第一或第四態樣之前驅物組合物，其中R係甲基，且R¹係異丙基。

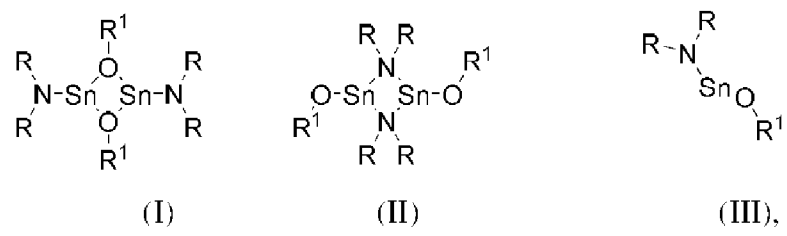
【0061】在第八態樣中，本發明提供第一或第四態樣之前驅物組合物，其中R係甲基，且R¹係新戊基。

【0062】在第九態樣中，本發明提供第一或第四態樣之前驅物組合物，其中R係甲基，且R¹係第三丁基。

【0063】在第十態樣中，本發明提供第一態樣之前驅物組合物，其中該組合物包含式(I)化合物。

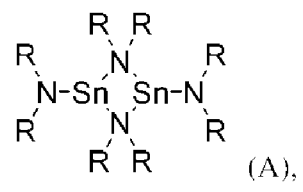
【0064】在第十一態樣中，本發明提供技術方案1之前驅物組合物，其中該組合物包含式(II)化合物。

【0065】在第十二態樣中，本發明提供用於製備以下式(I)、(II)及(III)化合物之方法：



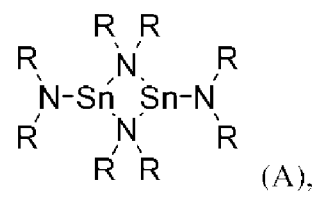
其中R係C₁-C₄烷基，且R¹係C₁-C₅烷基；

該方法包含使下式(A)化合物：



與式HOR¹化合物接觸，其中基於該式(A)化合物之總莫耳，該式HOR¹化合物係以約0.8至約1.2莫耳當量之量存在。

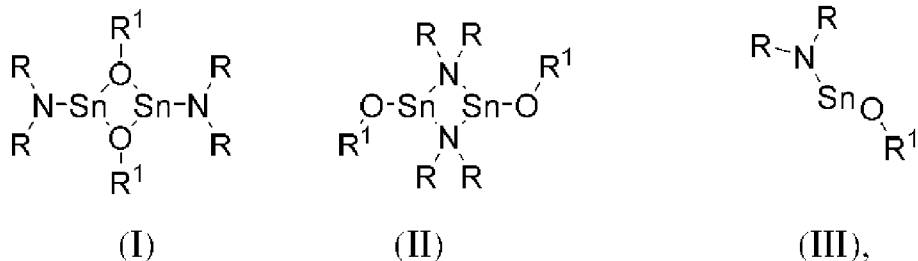
【0066】在第十三態樣中，本發明提供前驅物組合物，其包含下式(A)化合物：



其中每一R獨立地選自C₁-C₄烷基。

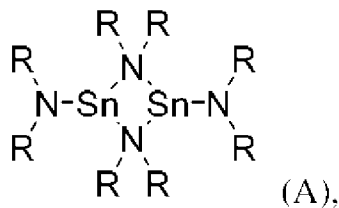
【0067】在第十四態樣中，本發明提供第十三態樣之前驅物組合物，其中該組合物具有小於約1重量%之雜質。

【0068】在第十五態樣中，本發明提供用於製備以下式(I)、(II)及(III)化合物之方法：



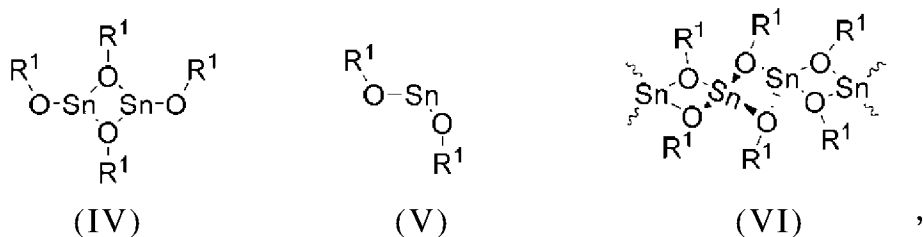
其中R係C₁-C₄烷基，且R¹係C₁-C₅烷基；

該方法包含使下式(A)化合物：



與式HOR¹化合物接觸，其中基於該式(A)化合物之總莫耳，該式HOR¹化合物係以約3.8至約4.2莫耳當量之量存在。

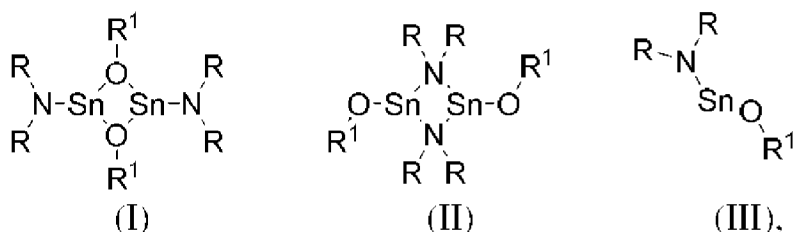
【0069】在第十六態樣中，本發明提供前驅物組合物，其包含選自下式(IV)、(V)及(VI)之至少一種化合物：



其中R係C₁-C₄烷基，且R¹係C₁-C₅烷基，其中該組合物含有不超過100 ppm之除式(IV)、(V)及(VI)化合物之外的材料。

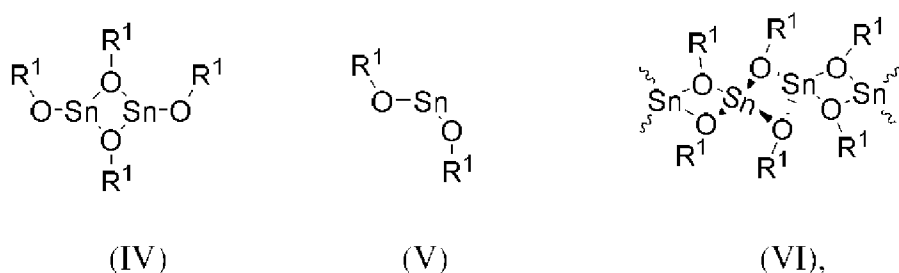
【0070】在第十七態樣中，本發明提供用於製備選自下式(I)、(II)及

(III)之化合物之方法，



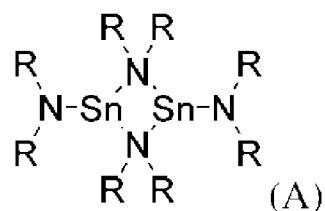
該方法包含使式 SnX_2 化合物(其中X選自氯、溴或碘)與大約一莫耳當量之式 $\text{MN}(\text{R})_2$ 化合物及大約一莫耳當量之式 MOR^1 化合物接觸，其中M選自週期表之第1及2族，且 R^1 係 C_1 - C_4 烷基。

【0071】在第十八態樣中，本發明提供用於製備選自(IV)、(V)及(VI)之化合物之方法，



該方法包含使式 SnX_2 化合物(其中X選自氯、溴或碘)與大約兩莫耳當量之式 $\text{MN}(\text{R})_2$ 化合物以及大約1.8至約2.2莫耳當量之式 MOR^1 化合物接觸，其中M選自週期表之第1及2族，且 R^1 係 C_1 - C_5 烷基。

【0072】在第十九態樣中，本發明提供用於在反應區中將含錫膜沈積至微電子裝置之表面上之方法，該方法包含在氣相沈積條件下，將包含至少一種式(A)化合物之前驅物組合物引入至該反應區中，



到達反應區中之該表面。

【0073】在第二十態樣中，本發明提供用於在反應區中將EUV-可圖案化的膜沈積至微電子裝置之表面上之方法，該方法包含將選自以下各項之反應物引入至該反應區中：

a. 前驅物組合物，其選自式(I)至(VI)及(A)之至少一種化合物，如第一至第十一、第十三及第十六態樣中任一項所主張；及

b. 至少一種相對反應物，其選自能夠在氣相沈積條件下與-O-R¹及-N(R)₂部分反應之化合物，其中R¹選自C₁-C₅烷基，且R係C₁-C₄烷基。

【0074】在第二十一態樣中，本發明提供第二十態樣之方法，其中氣相沈積條件包含化學氣相沈積。

【0075】在第二十二態樣中，本發明提供第二十態樣之方法，其中氣相沈積條件包含原子層沈積。

【0076】在第二十三態樣中，本發明提供第二十、第二十一或第二十二態樣之方法，其中R係甲基，且R¹選自甲基、乙基、異丙基、第三丁基及新戊基。

【0077】在第二十四態樣中，本發明提供第二十至第二十三態樣中任一項之方法，其中該(等)相對反應物選自水、過氧化物、二羥基或多羥基醇、硫化氫、二硫化二氫、三氟乙醛一水合物、氟化二羥基或多羥基醇及氟化二醇類。

【0078】在第二十五態樣中，本發明提供微電子裝置基板，其上沈積有EUV-可圖案化的膜，該膜藉由第二十至第二十四態樣中任一項之方法形成。

【0079】在第二十六態樣中，本發明提供第二十五態樣之基板，其中該前驅組合物包含選自式(I)、(II)及(III)之至少一種化合物，如第一至

第十一態樣中任一項所主張。

【0080】在第二十七態樣中，本發明提供套組，在一或多個容器中包含選自以下各項之一或多種組分：

a. 如第一至第十一、第十三或第十六態樣中任一項所主張之前驅物組合物，其包含至少一種式(I)至(VI)及(A)化合物；及

b. 至少一種相對反應物，其選自能夠與-O-R¹及-N(R)₂部分反應之化合物，其中R¹選自C₁-C₅烷基，且R係C₁-C₄烷基。

【0081】在第二十八態樣中，本發明提供第二十七態樣之套組，其中相對反應物選自水、過氧化物、二羥基或多羥基醇、硫化氫、二硫化二氫、三氟乙醛一水合物、氟化二羥基或多羥基醇及氟化二醇類。

【0082】在第二十九態樣中，本發明提供第二十七或第二十八態樣之套組，其中該前驅物組合物包含選自式(I)、(II)及(III)及(A)之至少一種化合物，如第一至第十一或第十三或第十四態樣中任一項所主張。

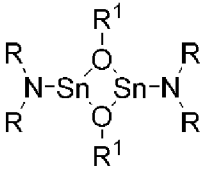
【0083】在如此闡述本發明之數個說明性實施例後，熟習此項技術者將容易瞭解，在隨附申請專利範圍之範疇內仍可做出及使用其他實施例。此文件所涵蓋之本發明之眾多優點已在前述說明中闡明。然而，將理解，本發明在諸多態樣中僅係說明性的。當然，本發明之範疇係由表達隨附申請專利範圍之語言定義。

【發明申請專利範圍】

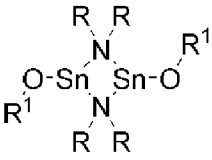
【請求項1】

一種前驅物組合物於氣相沈積的用途，該組合物包含選自以下式

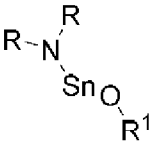
(I)、(II)及(III)之至少一種化合物：



(I)



(II)



(III),

其中R係C₁-C₄烷基，且R¹係C₁-C₅烷基。

【請求項2】

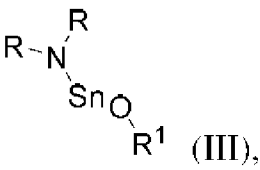
如請求項1之用途，其中該組合物含有不超過100 ppm之除式(I)、(II)及(III)化合物之外的材料。

【請求項3】

如請求項1之用途，其中R係甲基，且R¹選自甲基、乙基、異丙基、第三丁基及新戊基。

【請求項4】

如請求項1之用途，其包含至少一種式(III)化合物，



(III),

其中R係甲基，且R¹選自甲基、乙基、異丙基、第三丁基及新戊基。

【請求項5】

如請求項1之用途，其中R係甲基，且R¹係甲基。

【請求項6】

如請求項1之用途，其中R係甲基，且R¹係乙基。

【請求項7】

如請求項1之用途，其中R係甲基，且R¹係異丙基。

【請求項8】

如請求項1之用途，其中R係甲基，且R¹係新戊基。

【請求項9】

如請求項1之用途，其中R係甲基，且R¹係第三丁基。

【請求項10】

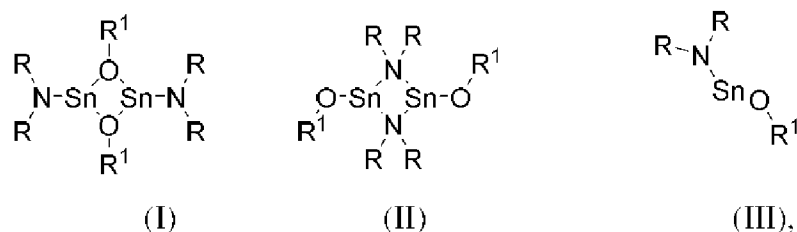
如請求項1之用途，其中該組合物包含式(I)化合物。

【請求項11】

如請求項1之用途，其中該組合物包含式(II)化合物。

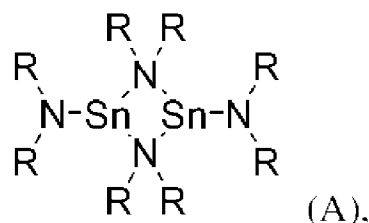
【請求項12】

一種用於製備下式(I)、(II)及(III)化合物之方法，



其中R係C₁-C₄烷基，且R¹係C₁-C₅烷基；

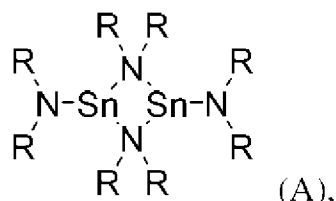
該方法包含使下式(A)化合物：



與式HOR¹化合物接觸，其中基於該式(A)化合物之總莫耳，該式HOR¹化合物係以約1.8至約2.2莫耳當量之量存在。

【請求項13】

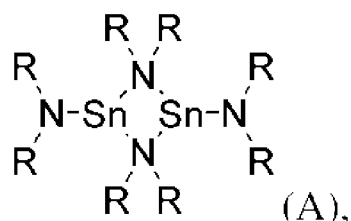
一種前驅物組合物用於氣相沈積的用途，該組合物包含下式(A)化合物：



其中每一R獨立地選自C₁-C₄烷基，且具有小於約1重量%之雜質。

【請求項14】

一種用於在反應區中將含錫膜沈積至微電子裝置之表面上之方法，該方法包含在氣相沈積條件下，將如請求項13所述之包含至少一種式(A)化合物之前驅物組合物引入至該反應區中，



到達反應區中之該表面。

【請求項15】

一種用於在反應區中將EUV-可圖案化的膜沈積至微電子裝置之表面上之方法，該方法包含將選自以下各項之反應物引入至該反應區中：

a. 選自如請求項1及13所述之至少一種式(I)至(III)及(A)化合物之前驅物組合物；及

b. 至少一種相對反應物(counter-reactant)，其選自能夠在氣相沈積條件下與-O-R¹及-N(R)₂部分反應之化合物，其中R¹選自C₁-C₅烷基，且R係C₁-C₄烷基。

【請求項16】

如請求項15之方法，其中R係甲基，且R¹選自甲基、乙基、異丙基、第三丁基及新戊基。

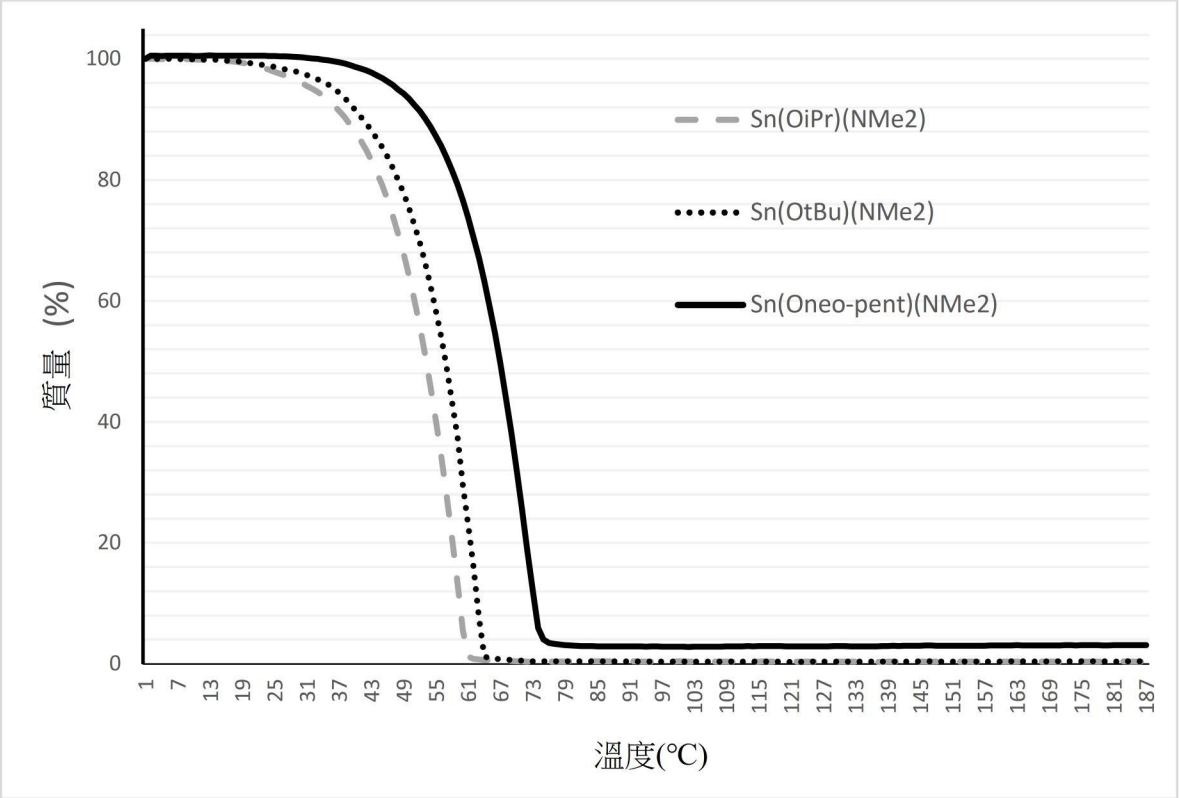
【請求項17】

如請求項15之方法，其中該(等)相對反應物選自水、過氧化物、二羥基或多羥基醇、硫化氫、二硫化二氫、三氟乙醛一水合物、氟化二羥基或多羥基醇及氟化二醇類。

【請求項18】

一種微電子裝置基板，其上沈積有EUV-可圖案化的膜，該膜係藉由如請求項15之方法形成。

【發明圖式】



【圖1】