



(21) 申請案號：112115159

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 24 日

(51) Int. Cl. : C07F7/22 (2006.01)

(30) 優先權：2022/04/25 美國 63/334,430

(71) 申請人：加拿大商海星化工無限責任公司 (加拿大) SEASTAR CHEMICALS ULC (CA)
加拿大(72) 發明人：法布耶克 戴安娜 FABULYAK, DIANA (CA)；柯諾佛 卡西迪 CONOVER,
CASSIDY (CA)；森貝拉 紹恩 CEMBELLA, SHAUN (CA)；坎貝爾 柯林
CAMPBELL, COLLIN (CA)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：12 共 37 頁

(54) 名稱

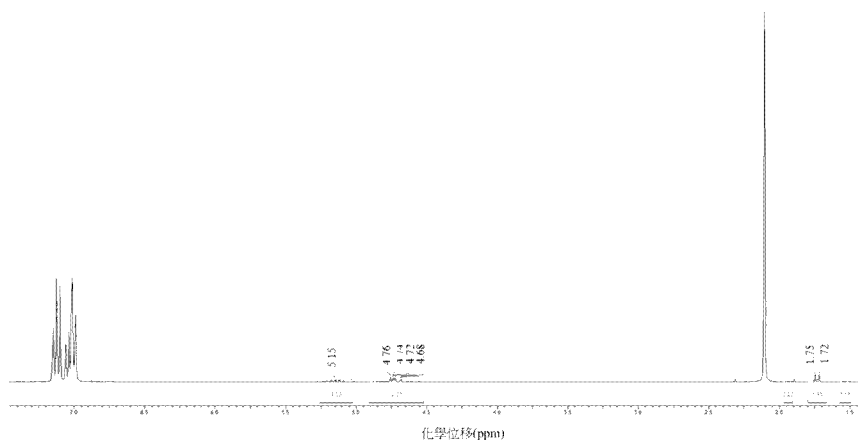
含錫有機金屬化合物

(57) 摘要

一種具有化學式 I 之特定的有機金屬化合物： $(R)_xSn(A)_{4-x}$ ，其中 R 係選自於不飽和烴且 A 係選自於胺基基團、烷氧基基團和鹵化物；以及該等有機金屬化合物之高度純化形式。

Specific organometallic compounds of Formula I: $(R)_xSn(A)_{4-x}$, wherein R is selected from unsaturated hydrocarbons and A is selected from amine groups, alkoxy groups, and halides, as well as highly purified forms of the organometallic compounds.

指定代表圖：

圖1. 一包含有位於甲苯中的 $(CH_2=CHCH_2)SnCl_3$ 之反應混合物的 1H NMR光譜(300 MHz, C_6D_6)

【圖1】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

含錫有機金屬化合物

【英文發明名稱】

TIN CONTAINING ORGANOMETALLIC COMPOUNDS

【中文】

一種具有化學式I之特定的有機金屬化合物： $(R)_xSn(A)_{4-x}$ ，其中R係選自於不飽和烴且A係選自於胺基基團、烷氧基基團和鹵化物；以及該等有機金屬化合物之高度純化形式。

【英文】

Specific organometallic compounds of Formula I: $(R)_xSn(A)_{4-x}$, wherein R is selected from unsaturated hydrocarbons and A is selected from amine groups, alkoxy groups, and halides, as well as highly purified forms of the organometallic compounds.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含錫有機金屬化合物

【英文發明名稱】

TIN CONTAINING ORGANOMETALLIC COMPOUNDS

【技術領域】

相關申請案的交叉引述(CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS)

【0001】 本件申請案主張於2022年4月25日提申的美國臨時申請案編號63,334,430的優先權，該案以其整體被併入本文中。

技術領域

【0002】 本案揭露內容係有關於能供用於高純度氧化錫之沉積的有機金屬化合物以及該等有機金屬化合物之高度純化形式。更具體地說，本案揭露內容描述可用於高純度氧化錫之沉積的特定化合物，還有導致改善的反應性和更佳的安全性之組成物。

【先前技術】

發明背景

【0003】 極紫外線(EUV)微影術能實現已被轉移到一個用以形成微晶片的晶圓基板之上的圖案之一超優解像力((superb resolution)。遺憾地，傳統的化學增幅型阻劑(chemical amplified resists)在一為13.5 nm (92 eV)的EUV波長下係為高度透明的。因此，在業界中存在有一個需求係要發展新一代的光敏材料以能夠生成更小的微晶片來供一系列的技術應用。

【0004】 一種用以增高光敏材料的敏感性之策略係為在該阻劑組成物之內併入在EUV區間中具有增強的吸收率之原子，諸如Sn。因此，存在有一個欲求是具有高反應性和安定性的Sn有機金屬物(organometallics)來供使用作為EUV製

程和沉積製程中的光敏材料。

【發明內容】

發明概要

【0005】 申請人確定：減低該Sn-C鍵的鍵能可以改善該等Sn光敏材料在某些使用中的性能(Sn-C鍵在曝露於EUV的期間當中之光解裂解可促進交聯，因此使得這些材料要優於負型光阻劑)。含有不飽和烴的配位子，諸如烯丙基，可提供該Sn-C鍵之減低的鍵能。

【0006】 任憑減低光敏材料中的該Sn-C鍵之鍵能的上述優點，亦被預期到的是：在光敏材料於其他的使用上，強化光敏材料中的該Sn-C鍵也可能係為有利的。含有不飽和烴的配位子，諸如乙烯基，可提供該Sn-C鍵之增高的鍵能。藉由強化該Sn-C鍵，某些被鍵合至Sn的配位子可被保留於沉積薄膜內來供進一步的EUV處理，這在特別的使用上可能是有利的。

【0007】 此外，胺基、烷氧基或鹵化物配位子能實現與晶圓/基板層的OH基團之反應性以供有效的ALD沉積。因此，申請人發現：對於沉積特別是原子層沉積，以及對於使用作為圖案化應用中之一光敏材料，具有含有不飽和烴的配位子以及含有胺基、烷氧基或鹵化物配位子的配位子之一組合的錫之有機金屬物具有改善的性質。

【0008】 在一個方面，被揭露的是具有下面化學式I的有機金屬化合物：



其中：

R是經取代的Cp、未取代的Cp、或者一具有2至10個碳原子或2至8個碳原子或2至4個碳原子之非環系不飽和烴；

A是NR¹R²、OR³、吡咯啉基(pyrrolidinyl)、吡咯基(pyrrolyl)或鹵化物；

R¹和R²各自係為一個具有從1至10個碳原子的烷基基團；

R^1 和 R^2 可為相同或不相同；

R^3 是一個具有2至8個碳原子的烷基基團；

x 是一個從1至3的整數；以及

當A是 NR^1R^2 、吡咯啉基、吡咯基或鹵化物之時，R是經取代的Cp、或者一具有2至10個碳原子或2至8個碳原子或2至4個碳原子之非環系不飽和烴。

【0009】 在具體例中，R是一個烯丙基或乙烯基基團。在某些具體例中，該烯丙基或乙烯基基團可以是直鏈的。任擇地，該烯丙基基團可以是一個具有下列通式之經取代的烯丙基基團： $CR^4R^5CR^6=CR^7R^8$ ，其中 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 係為各自獨立地選自於由H以及具有從1至4個碳原子之烷基基團所構成的群組。同樣地，該乙烯基基團可以是一個具有下列通式之經取代的乙烯基基團： $CR^9=CR^{10}R^{11}$ ，其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 係為各自獨立地選自於由H以及具有從1至4個碳原子之烷基基團所構成的群組。

【0010】 在其他具體例中，R是Cp，其為一個具有 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 組份的環戊二烯基基團。取決於A，Cp可以是經取代的或未取代的。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 係為各自獨立地選自於由下列所構成的群組：H以及一個具有從1至10個碳原子之烷基基團，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 可為相同或不相同。但是，當A是 NR^1R^2 、吡咯啉基、吡咯基或鹵化物之時， R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 之中的至少一者是一個具有從1至10個碳原子之烷基基團。

【0011】 在上面提到的具體例之任一者中，A是 NR^1R^2 。在這樣的具體例中， R^1 和 R^2 係各自獨立地選自於一個具有從1至4個碳原子的烷基基團。在具體例中， R^1 和 R^2 係為甲基或乙基。在具體例中， R^1 和 R^2 係為不相同。

【0012】 任擇地，A可以是 OR^3 。在這樣的具體例中， R^3 是一個具有從1至4個碳原子的烷基基團。在具體例中， R^3 是甲基、乙基或三級丁基。在其他具體

例中，A是吡咯基、吡咯啉基或鹵化物之中的一者。

【0013】 在具體例中，該有機金屬化合物係選自於由下列所構成的群組：
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{NEt}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{NEtMe})_3$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{吡咯啉基})_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Sn}(\text{NEt}_2)_3$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Sn}(\text{NEtMe})_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Sn}(\text{吡咯啉基})_3$ 、 $(\text{Cp})\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $(\text{Cp})\text{Sn}(\text{NEt}_2)_3$ 、
 $(\text{Cp})\text{Sn}(\text{NEtMe})_3$ 、 $(\text{Cp})\text{Sn}(\text{吡咯啉})_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{吡咯啉})_2$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{吡咯啉})_2$ 、 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 、
 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{吡咯啉})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NEtMe})$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{吡咯啉})$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NEtMe})$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{吡咯啉})$ 、
 $(\text{Cp})_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 、 $(\text{Cp})_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$ 、 $(\text{Cp})_3\text{Sn}(\text{NEtMe})$ 、 $(\text{Cp})_3\text{Sn}(\text{吡咯啉})$ 。

【圖式簡單說明】

【0014】 本發明的具體例現在將參照檢附的圖式以示例方式來予以描述，其中：

【0015】 圖1顯示一包含有位於甲苯中的 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{Cl})_3$ 之反應混合物的 ^1H NMR光譜(300 MHz, C_6D_6)。

【0016】 圖2顯示一包含有位於甲苯中的 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{Cl})_3$ 之反應混合物的 ^{119}Sn NMR光譜(186.55 MHz, C_6D_6)。

【0017】 圖3顯示包含有位於甲苯中的 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$ 之反應混合物的 ^1H NMR光譜(300 MHz, C_6D_6)。

【0018】 圖 4 顯 示 一 包 含 有 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 和 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 的分離產物混合物在 22°C 下

於12個小時之後的 ^1H NMR光譜(300 MHz, C_6D_6)。

【0019】圖 5 顯示一包含有 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 和 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 的分離產物混合物在 22°C 下於12個小時之後的 ^{119}Sn NMR光譜(187 MHz, C_6D_6)。

【0020】圖6顯示一包含有 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NiPr}_2)_2$ 和 HNiPr_2 的產物混合物的 ^1H NMR光譜(300 MHz, C_6D_6)。

【0021】圖7顯示 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$ 的 ^1H NMR光譜(500 MHz, C_6D_6)。

【0022】圖8顯示 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$ 的 ^1H NMR光譜(186 MHz, C_6D_6)。

【0023】圖9顯示 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$ 的蒸氣壓曲線。

【0024】圖10顯示 $\text{Cp}^{\text{iPr}}\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 的 ^{119}Sn NMR光譜(186 MHz, C_6D_6)。

【0025】圖11A顯示一個被沉積的中間產物之一橫截面。

【0026】圖11B顯示一個被顯像的中間產物之一橫截面。

【0027】圖11C顯示一個被蝕刻的中間產物之一橫截面。

【0028】圖11D顯示一個最終產物之一橫截面。

【0029】圖12顯示多階段真空蒸餾裝置的示意圖。

【實施方式】

詳細說明

【0030】在描述幾個例示性具體例之前，要予以瞭解的是：本發明不被限制於被闡述於下面說明中的構造或加工處理步驟之細節。本發明能夠有其他的具體例並且能夠以各種不同方式來予以進行。

【0031】在整個本案說明書內提到“一個具體例(one embodiment)”、“某些具體例(certain embodiments)”、“一個或更多個具體例(one or more embodiments)”或“一具體例(an embodiment)”係意謂：針對該具體例而被描述的一個特別的特點、結構、材料或特徵被包含在至少一個具體例中。因此，位在整個本案說明

書之各個不同地方的諸如“在一個或更多個具體例中”、“在某些具體例中”、“在一個具體例中”或“在一具體例中”之片語的出現不必然地意指相同的具體例。再者，該等特別的特點、結構、材料或特徵可以在一個或更多個具體例中以任何合適的方式來予以組合。

【0032】雖然本文中提到特別的具體例，要予以瞭解的是：這些具體例僅是說明本發明的原理和應用。對於那些熟習本領域之技藝者將會明顯可見的是：在不逸脫出本發明的精神和範圍下，針對本發明的方法和裝置之各種不同的修改和變化可以被做出。因此，被意欲的是：本發明包含落在檢附的申請專利範圍以及它們的等效物之範圍中的修改和變化。

【0033】在整個本案說明書內提到“一個(a)”或“一個(an)”係代表一個或更多個而且不被限制於單數形式，除非有明確地說明。

【0034】下面的詳細說明可結合檢附的圖式來予以閱讀，其中同樣的數字係指定同樣的元件。

【0035】被揭露的是具有下面化學式I的有機金屬化合物：



其中：

R是經取代的Cp、未取代的Cp、或者一具有2至10個碳原子或2至8個碳原子或2至4個碳原子之非環系不飽和烴；

A是NR¹R²、OR³、吡咯啉基、吡咯基或鹵化物；

R¹和R²各自係為一個具有從1至10個碳原子的烷基基團；

R¹和R²可為相同或不相同；

R³是一個具有2至8個碳原子的烷基基團；

x是一個從1至3的整數；以及

當A是NR¹R²、吡咯啉基、吡咯基或鹵化物之時，R是經取代的Cp、或者一

具有2至10個碳原子或2至8個碳原子或2至4個碳原子之非環系不飽和烴。

【0036】亦被揭露的是高純度有機金屬化合物以及用以純化該等有機金屬化合物的方法。

【0037】申請人發現：在具有化學式I的化合物之合成期間當中，解離發生。舉例來說，一種產物： $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的分子經受明顯的配位子交換，導致副產物，諸如 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 和 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 的形成。被預期到的是：在該具有化學式I的化合物中之更大型的(bulkier)配位子，諸如經取代的烯丙基、經取代的乙烯基、經取代的或未取代的Cp(其為環戊二烯基)、更重的胺類或更重的烷氧基類，也許能夠藉由降低配位子交換來防止副產物產生以及改善安定性。

【0038】在具體例中，R是一個具有下列通式的烯丙基基團： $\text{CR}^4\text{R}^5\text{CR}^6=\text{CR}^7\text{R}^8$ ，其中 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 係各自獨立地選自於由H以及具有從1至4個碳原子之烷基基團(諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、三級丁基、異丁基或正丁基)所構成的群組。 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 可為相同或不相同。在具體例中， R^4 和 R^5 之中的至少一者不是H，諸如1,1-二甲基烯丙基，其中 R^4 和 R^5 這兩者係為甲基。在具體例中， R^6 不是H，諸如2-甲基烯丙基。在具體例中， R^7 和 R^8 之中的至少一者不是H，諸如3,3-二甲基烯丙基。在某些具體例中，x係為2而且具有化學式I的化合物係以下面化學式來表示： $(\text{CR}^4\text{R}^5\text{CR}^6=\text{CR}^7\text{R}^8)_2\text{Sn}(\text{A})_2$ ，其中A是 NR^1R^2 、 OR^3 、吡咯啉基、吡咯基或鹵化物。

【0039】在其他具體例中，R是一個具有下列通式的乙烯基基團： $\text{CR}^9=\text{CR}^{10}\text{R}^{11}$ ，其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 係各自獨立地選自於由H以及具有從1至4個碳原子之烷基基團(諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、三級丁基、異丁基或正丁基)所構成的群組。 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 可為相同或不相同。在具體例中， R^9 不是H，諸如1-乙基乙烯基。在具體例中， R^{10} 和 R^{11} 之中的至少一者不是H，諸如2,2-二甲基乙

烯基。在某些具體例中， x 是2而且具有化學式I的化合物係以下面化學式來表示： $(CR^9=CR^{10}R^{11})_2Sn(A)_2$ ，其中A是 NR^1R^2 、 OR^3 、吡咯啉基、吡咯基或鹵化物。

【0040】該等上面提到的具有化學式I的化合物之任一者包含當中的 x 是1的那些。在這樣的具體例中，具有化學式I的化合物係以下面化學式來表示： $(R)Sn(A)_3$ ，其中R是一個具有2至10個碳原子的非環系不飽和烴。具有化學式I的化合物也包含當中的 x 是3的那些。在這樣的替代具體例中，具有化學式I的化合物係以下面化學式來表示： $(R)_3Sn(A)$ ，其中R是一個具有2至10個碳原子的非環系不飽和烴。

【0041】該等上面提到的以化學式 $(R)_xSn(A)_{4-x}$ 來表示之具有化學式I的化合物之任一者包含當中R是一個具有2至8個碳原子之非環系不飽和烴的那些。再者，具有化學式I的化合物包含當中R是一個具有2至4個碳原子之非環系不飽和烴的那些。

【0042】該等上面提到的具有化學式I的化合物之任一者包含當中A是 NR^1R^2 的那些。 R^1 和 R^2 係獨立地選自於H、具有從1至10個碳原子的烷基基團、芳基基團或醯基基團。 R^1 和 R^2 可為相同或不相同。在一個特別的具體例中， R^1 和 R^2 各自係為具有1至10個碳原子的烷基基團。在一個更加特別的具體例中， R^1 和 R^2 各自係為具有從2至4個碳原子的烷基基團。更加特別地， R^1 和 R^2 各自可選自於由下列所構成的群組：甲基、乙基、丙基、異丙基、三級丁基、異丁基以及正丁基。

【0043】對於該等上面提到的化合物之任一者，被預期到的是：R可以是一個直鏈的不飽和烴不然就是一個支鏈的不飽和烴。

【0044】該等上面提到的具有化學式I的化合物之任一者也包含當中A是 OR^3 的那些。在這樣的具體例中，具有化學式I的化合物係以下面化學式來表示： $(R)_xSn(OR^3)_{4-x}$ ，其中 R^3 是一個具有2至8個碳原子的烷基基團。在其他具體例中，

R^3 係選自於由下列所構成的群組：一個具有從1至4個碳原子的烷基基團。更加特別地， R^3 可以是選自於由下列所構成的群組：甲基、乙基、丙基、異丙基、三級丁基、異丁基以及正丁基。

【0045】當A是一個烷氧基基團(諸如 OR^3)之時，R可以是Cp。在這樣的具體例中，具有化學式I的化合物係以下面化學式來表示： $(Cp)_xSn(OR^3)_{4-x}$ ，其中Cp是一個具有 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 組份的環戊二烯基基團。Cp可以是未取代的，其中 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 係為H或經取代的，其中 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 之中的至少一者係獨立地選自於一個具有從1至10個碳原子之烷基基團(諸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基)。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 可為相同或不相同。

【0046】當A是一個胺基基團(諸如 NR^1R^2)或吡咯啉基、吡咯基或鹵化物之時，R可以是經取代的Cp，其中 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 之中的至少一者係獨立地選自於一個具有從1至10個碳原子之烷基基團(諸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基)。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 可為相同或不相同。

【0047】具有化學式I的化合物包含當中A是吡咯啉基或吡咯基的那些。這樣的具體例各別地係以通式 $(R)_xSn(\text{吡咯啉基})_{4-x}$ 或 $(R)_xSn(\text{吡咯基})_{4-x}$ 來表示。被預期到的是：A亦可為一個鹵化物，諸如氯基、溴基或碘基。

【0048】當R是Cp之時，具有化學式I係為 $(Cp)_xSn(A)_{4-x}$ 的化合物可以如下被合成。在一個手套箱(glovebox)中，裝入一個加有 $SnCl_4$ 和無水己烷的1L圓底燒瓶。在冷卻的同時逐滴地添加1當量的 $NaCp^*$ (NaC_5Me_5)。將反應混合物留置在室溫下攪拌歷經1小時。將反應燒瓶返回至一個冷卻浴之內，並且將3當量的位於無水THF中的 $NaOMe$ 添加至該燒瓶。經由減壓蒸餾來移除溶劑。經由昇華作用來分離出產物。

【0049】特別的具有化學式I之有機金屬化合物包含下列：
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{NEt}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{NEtMe})_3$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{吡咯啉基})_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Sn}(\text{NEt}_2)_3$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Sn}(\text{NEtMe})_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Sn}(\text{吡咯啉基})_3$ 、 $(\text{Cp})\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $(\text{Cp})\text{Sn}(\text{NEt}_2)_3$ 、
 $(\text{Cp})\text{Sn}(\text{NEtMe})_3$ 、 $(\text{Cp})\text{Sn}(\text{吡咯啉})_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{吡咯啉})_2$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{吡咯啉})_2$ 、 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 、
 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{吡咯啉})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NEtMe})$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{吡咯啉})$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{NEtMe})$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{吡咯啉})$ 、
 $(\text{Cp})_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 、 $(\text{Cp})_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)$ 、 $(\text{Cp})_3\text{Sn}(\text{NEtMe})$ 、 $(\text{Cp})_3\text{Sn}(\text{吡咯啉})$ 。

【0050】減低該Sn-C鍵的鍵強度可以改善該等Sn光敏材料一旦曝露於EUV時在Sn-C鍵之光解裂解期間當中的性能。它將會促進交聯因此使得這些材料要優於負型光阻劑。對於本件申請案，不飽和烴，諸如烯丙基配位子，係為重要的化合物。另外地，一個Sn-烯丙基鍵的存在將會改善這個分子在SnO₂薄膜形成期間當中的反應性。

【0051】在光敏材料中，增高該Sn-C鍵的鍵強度也可能是有利的。含有不飽和烴的配位子，諸如乙烯基，可提供該Sn-C鍵之增高的鍵能。藉由強化該Sn-C鍵，某些被鍵合至Sn的配位子可被保留於沉積薄膜內來供進一步的EUV處理，這可能是有利的。

【0052】具有化學式I的化合物可以藉由本技藝中已知的方法來予以製備。下面的示範例說明這樣的方法但不被意欲係為限制性的。

示範例1： $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{Cl})_3$ 的合成

【0053】 在一個雙歧管上，一個小型舒倫克瓶(Schlenk flask)被裝入以6.0 mL的 SnCl_4 (51mmol)、大約60 mL的無水甲苯以及一個磁力攪拌子。在室溫下進行攪拌的同時，4.1 mL的 $\text{Sn}(\text{烯丙基})_4$ (17 mmol)被逐滴地添加。該反應混合物在22°C下被攪拌歷經90分鐘。一小量的等分試樣被收集來供 ^1H NMR和 ^{119}Sn NMR分析並且確認 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{Cl})_3$ 的形成，如圖1和圖2所示。該溶劑的移除可能會影響安定性。特徵鑑定： ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6)(圖1)：1.72 ppm (m, $^2J_{\text{H}119\text{Sn}} = 120$ Hz, $^2J_{\text{H}117\text{Sn}} = 124$ Hz, 1H, 烯丙基 CH_2), 1.75 ppm (m, $^2J_{\text{H}119\text{Sn}} = 118$ Hz, $^2J_{\text{H}117\text{Sn}} = 124$ Hz, 1H, 烯丙基 CH_2), 4.69 ppm (m, $^3J_{\text{HH}} = 16.6$ Hz, 1H, 烯丙基 CH_2), 4.74 ppm (m, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, 1H, 烯丙基 CH_2), 5.15 ppm (m, 1H, 烯丙基 CH)。 ^{119}Sn NMR (186.55 MHz, C_6D_6)(圖2)：-26.8 ppm。

示範例2： $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$ 的合成

【0054】 在一個雙歧管上，一個小型舒倫克瓶被裝入以2.0 mL的 SnCl_4 (17 mmol)、大約30 mL的無水甲苯以及一個磁力攪拌子。在室溫下進行攪拌的同時，4.1 mL的 $\text{Sn}(\text{烯丙基})_4$ (17mmol)被逐滴地添加。該反應混合物在22°C下被攪拌歷經90分鐘。一小量的等分試樣被收集來供 ^1H NMR和 ^{119}Sn NMR分析並且確認 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$ 的形成，如圖3所示。該溶劑的移除可能會影響安定性。特徵鑑定： ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6)(圖3)：1.96 ppm (m, 1H, 烯丙基 CH_2), 1.99 ppm (m, 1H, 烯丙基 CH_2), 4.80-4.88 ppm (m, 2H, 烯丙基 CH_2), 5.57 ppm (m, 1H, 烯丙基 CH)。 ^{119}Sn NMR (186.55 MHz, C_6D_6)：48.3 ppm。

示範例3： $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的合成

【0055】 在一個雙歧管上，一個1L圓底燒瓶被裝入以82 mL的 BuLi (2.5 M 位於己烷中，0.205 mol)、大約500 mL的無水甲苯以及一個磁力攪拌子。該燒瓶被放置(placed)在一個冰水浴中，並且 HNMe_2 (0.251 mol)在每分鐘為284 mL之一速率(rate)下被鼓泡通入至該反應混合物內歷經20分鐘。該反應燒瓶從該冷卻浴

被移出並且被留置在22°C下來攪拌歷經90分鐘。

【0056】 同時， $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$ 係藉由讓位於大約100 mL的無水甲苯內之6.0 mL的 SnCl_4 (0.051 mol)和12.3 mL的 $\text{Sn}(\text{烯丙基})_4$ (0.051 mol)來反應而被製備。這個反應在22°C下被攪拌歷經60分鐘。含有 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})_2$ 的該燒瓶被返回至一個冰水浴，於該處，一個 LiNMe_2 混合物經由套管插入法(cannulation)而被逐滴地緩慢地添加至該燒瓶。最終反應混合物從該冷卻浴被移出並且在22°C下被攪拌歷經50分鐘。

【0057】 攪拌被停止以允許該等 LiCl 鹽類來沉降過夜。第二天，該液體層被轉移至一個新的圓底燒瓶之內。該溶劑經由減壓蒸餾而被移除。該最終產物經由減壓蒸餾(40°C，在 $2.0\text{-}4.5 \times 10^{-2}$ 托下)而被分離出。 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 之一明顯的配位子交換已被偵測到，導致 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{NMe}_2)_3$ 和 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 的形成。最終地，產物分布達到50:25:25 mol%。

【0058】 特徵鑑定：

【0059】 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ ： ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6)(圖4)：1.87 ppm (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz; $^3J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 3H, 烯丙基 CH_2), 1.90 ppm (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz; $^3J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 3H, 烯丙基 CH_2), 2.73 ppm (s, $^3J_{\text{H119Sn}} = 42.6$ Hz, $^3J_{\text{H117Sn}} = 41.1$ Hz, 6H, NMe_2), 4.82 ppm (m, 3H, 烯丙基 CH_2), 4.93 ppm (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz; 3H, 烯丙基 CH_2), 5.9 ppm (m, 3H, 烯丙基 CH)。 ^{119}Sn NMR (186.55MHz, C_6D_6)(圖5)：-6.9 ppm。

【0060】 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ ： ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6)(圖4)：1.92 ppm (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz; $^3J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 2H, 烯丙基 CH_2), 1.94 ppm (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz; $^3J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 2H, 烯丙基 CH_2), 2.78 ppm (s, $^3J_{\text{H119Sn}} = 43.6$ Hz, $^3J_{\text{H117Sn}} = 41.6$ Hz, 12H, NMe_2), 4.83 ppm (m, 2H, 烯丙基 CH_2), 4.97 ppm (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz; 2H, 烯丙基 CH_2), 5.9 ppm (m, 2H, 烯丙基 CH)。 ^{119}Sn NMR (186.55

MHz, C₆D₆)(圖5)：-21.6 ppm。

【0061】 (CH₂=CHCH₂)Sn(NMe₂)₃：¹H NMR (300 MHz, C₆D₆)(圖4)：1.93 ppm (dd, ²J_{HH} = 1.5 Hz; ³J_{HH} = 1.0 Hz, 1H, 烯丙基CH₂), 1.95 ppm (dd, ²J_{HH} = 1.5 Hz; ³J_{HH} = 1.0 Hz, 1H, 烯丙基CH₂), 2.81 ppm (s, ³J_{H119Sn} = 46.1 Hz, ³J_{H117Sn} = 44.1 Hz, 18H, NMe₂), 4.83 ppm (m, ³J_{HH} = 9.9 Hz, 1H, 烯丙基CH₂), 4.97 ppm (ddd, ³J_{HH} = 16.8 Hz, ⁴J_{HH} = 3.0 Hz, ²J_{HH} = 1.2 Hz; 1H, 烯丙基CH₂), 5.9 ppm (m, 1H, 烯丙基CH)。¹¹⁹Sn NMR (186.55 MHz, C₆D₆)(圖5)：-64.9 ppm。

示範例4：(CH₂=CHCH₂)₂Sn(NEt₂)₂的合成

【0062】 在一個雙歧管上，一個舒倫克瓶被裝入以27.5 mL的nBuLi (2.5 M 位於己烷中，0.069 mol)、大約125 mL的無水甲苯以及一個磁力攪拌子。該燒瓶被放置在一個冰水浴中，而位於大約20 mL之無水甲苯中的HNEt₂ (7.4 mL, 0.072 mol)被逐滴地添加至該反應燒瓶。該反應燒瓶從該冷卻浴被移出並且被留置在22°C下來攪拌歷經40分鐘。

【0063】 同時，(CH₂=CHCH₂)₂Sn(Cl)₂係藉由讓位於大約80 mL的無水甲苯內之2.0 mL的SnCl₄ (0.017 mol)和4.1 mL的Sn(烯丙基)₄ (0.017 mol)來反應而被製備。這個反應在22°C下被攪拌歷經60分鐘。含有(CH₂=CHCH₂)₂Sn(Cl)₂的該燒瓶被返回至一個冰水浴，而該LiNMe₂混合物經由套管插入法被逐滴地緩慢地添加至該燒瓶。最終反應混合物從該冷卻浴被移出並且在22°C下被攪拌歷經30分鐘，而後繼續進行在減壓下的蒸餾以移除溶劑以及收集產物(80°C，在0.05托下)。

【0064】 特徵鑑定：¹H NMR (300 MHz, C₆D₆)：1.08 ppm (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, N(CH₂CH₃)), 1.95 ppm (dd, ²J_{HH} = 1.5 Hz; ³J_{HH} = 1.0 Hz, 2H, 烯丙基CH₂), 1.98 ppm (dd, ²J_{HH} = 1.5 Hz; ³J_{HH} = 1.0 Hz, 2H, 烯丙基CH₂), 3.04 ppm (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 8H, N(CH₂CH₃)), 4.86 ppm (m, 2H, 烯丙基CH₂), 4.98 ppm (m, 2H, 烯丙基CH₂), 5.9 ppm (m, 2H, 烯丙基CH)。¹¹⁹Sn NMR (134.35 MHz, C₆D₆)：-24.8 ppm。

示範例5：(CH₂=CHCH₂)₂Sn(NiPr₂)₂的合成

【0065】 在一個雙歧管上，一個1L圓底燒瓶被裝入以29.9 mL的nBuLi (2.5 M位於己烷中，0.075 mol)、大約500 mL的無水甲苯以及一個磁力攪拌子。該燒瓶被放置在一個冰水浴中，而位於大約20 mL之無水甲苯中的HNiPr₂ (11 mL, 0.079 mol)被逐滴地添加至該反應燒瓶。該反應燒瓶從該冷卻浴被移出並且被留置在22°C下來攪拌過夜。該反應燒瓶接而被轉移至該冰水浴之內。

【0066】 同時，(CH₂=CHCH₂)₂Sn(Cl)₂係藉由讓位於大約100 mL的無水甲苯內之2.19 mL的SnCl₄ (0.019 mol)和4.49 mL的Sn(烯丙基)₄ (0.019 mol)來反應而被製備。這個反應在22°C下被攪拌歷經3小時。該(CH₂=CHCH₂)₂Sn(Cl)₂混合物經由套管插入法被逐滴地緩慢地添加至該圓底燒瓶。最終反應混合物從該冷卻浴被移出並且在22°C下被攪拌過夜。在將溶劑從該最終產物混合物移除之後，該產物以及位於殘餘物中的某些自由胺已被特徵鑑定。這個產物是一種固體並且沒有顯示出配位子交換的跡象。

【0067】 特徵鑑定：¹H NMR (300 MHz, C₆D₆)(圖6)：0.89 ppm (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 24H, iPr-CH₃), 1.89 ppm (dd, ²J_{HH} = 1.0 Hz; ³J_{HH} = 1.2 Hz, 2H, 烯丙基CH₂), 1.92 ppm (dd, ²J_{HH} = 1.0 Hz; ³J_{HH} = 1.2 Hz, 2H, 烯丙基CH₂), 3.17 ppm (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 4H, iPr-CH), 4.68 ppm (m, 2H, 烯丙基CH₂), 4.78 ppm (m, 2H, 烯丙基CH₂), 5.80 ppm (m, 2H, 烯丙基CH)。

示範例6：(CH₂=CH)₃SnCl的合成

【0068】 這個複合物的合成係根據 Sanders D. Rosenberg & Ambrose J. Gibbons Jr., *The Disproportionation of Tetravinyltin with Tin Tetrachloride and the Cleavage of Some Vinyltin Compounds with Bromine*, 79 J. AM. CHEM. SOC'Y. 2138 (1957), <https://doi.org/10.1021/ja01566a029> (在下文中，Rosenberg & Gibbons)。這個複合物沒有被分離而且被使用於下面的鹽類複分解反應(雙置換反應)步驟

中。特徵鑑定： ^1H (300 MHz, C_6D_6) : dd 5.77 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 19.9$ Hz, 3H, 乙烯基-CH), dd 5.98 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, 3H, 乙烯基-CH), dd 6.14 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 19.9$ Hz, 3H, 乙烯基-CH)。 ^{119}Sn (186 MHz, C_6D_6) : s -53.8 ppm。

示範例7：(CH₂=CH)₃Sn(NEt₂)的合成

【0069】 在一個雙歧管上，一個500 mL圓底燒瓶被裝入以10.5 mL的nBuLi (2.5 M位於己烷中，0.0263 mol)、大約250 mL的無水甲苯以及一個磁力攪拌子。HNEt₂ (2.8 mL, 0.027 mol)被逐滴地添加至該反應燒瓶。該反應混合物被留置在22°C下來攪拌歷經60分鐘。

【0070】 同時，(CH₂=CH)₃SnCl係藉由讓3.5 mL的Sn(乙烯基)₄ (0.019 mol)和0.8 mL的SnCl₄ (0.0068 mol)來反應而被製備。這個反應在40°C下被攪拌歷經90分鐘。參見Rosenberg & Gibbons。

【0071】 繼續進行(CH₂=CH)₃SnCl混合物經由套管插入法至LiNEt₂混合物之一緩慢添加。該最終反應混合物在22°C下被攪拌過夜。第二天繼續進行經由減壓蒸餾的溶劑移除，接續以在一個單獨的接受瓶中之產物收集(0.08托，在35°C下)以收集5.2 g的該產物(75%產率)。

【0072】 特徵鑑定： ^1H (500 MHz, C_6D_6)(圖7) : t 1.10 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, NEt-CH₃), q 3.08 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4H, NEt-CH₂), dd 5.82 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 20.5$ Hz, 3H, 乙烯基-CH), dd 6.16 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, 3H, 乙烯基-CH), dd 6.40 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 20.5$ Hz, 3H, 乙烯基-CH)。 ^{119}Sn (186 MHz, C_6D_6)(圖8) : s -104.1 ppm。

【0073】 圖9顯示(CH₂=CH)₃Sn(NEt₂)的蒸氣壓曲線。蒸氣壓測量： $\log_{10}P = -2691.6/T + 8.6502$ 。該等蒸氣壓測量係如下而被獲得：一小量的液體在一具有可控溫度和壓力的封閉系統內被蒸發。在一設定的溫度下，該壓力緩慢地下降直

到該液體樣品以一特定速率蒸發，該特定速率係藉由測量來自一位在液體上方的冷凝器之液體的滴速而被確定。這就8-10個溫度被重複並且以兩次重複來予以運作。將該等結果與一校正標準之一並排運作(side-by-side run)做比較，這幫助調整處在被測量的滴速和溫度下之壓力相對於處在那個溫度下的已知蒸氣壓力。

示範例8：Cp^{iPr}Sn(NMe₂)₃的合成

【0074】 在該手套箱中，一個小型舒倫克瓶被裝入1.2 mL的Sn(NMe₂)₄ (4.7 mmol)以及大約13 mL的無水THF。添加0.679 g的NaCp^{iPr} (5.2 mmol)。將這個舒倫克瓶轉移至該雙歧管之上並且在76°C下被繼續進行回流歷經4小時。該反應混合物的確認NMR分析確認Cp^{iPr}Sn(NMe₂)₃的形成。當被分離出，這個產物是一種固體。

【0075】 特徵鑑定：¹H (500 MHz, C₆D₆) : d 1.36 ppm (³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, iPr-CH₃), s 3.06 ppm (³J_{H119Sn} = 42.1 Hz, ³J_{H117Sn} = 40.4Hz, 18H, NMe₂), sept 3.18 (³J_{HH} = 6.7 Hz, 1H, iPr-CH), m 6.21 (2H, Cp-H), m 6.32 (2H, Cp-H)。¹¹⁹Sn (186 MHz, C₆D₆)(圖10) : s 63.9 ppm。

【0076】 具有化學式I的化合物相較於本技藝中已知的那些可具有改善的熱安定性和表面反應性，這可能導致改善的ALD薄膜。不良的熱安定性可在ALD沉積期間當中阻礙前驅物與該基板表面的反應性，亦即，該前驅物不應在ALD沉積之前分解。對比於ALD，在CVD製程中，高能量和溫度被使用以讓該等前驅物在製程溫度下來反應。然後，該等已經反應的前驅物在該基板上反應。因為該CVD製程使用實質上更大的能量並且使該等前驅物在該反應之前分裂，該等前驅物的反應性在CVD製程中不如在ALD製程中重要。

負型阻劑沉積

【0077】 圖11A-11D顯示一個使用一具有化學式I的化合物之負型阻劑沉積

的例示性製程。一個多層基板10被提供。在該被例證的示範例中，層10A係為該基板要予以圖案化的唯一之層。一包含該具有化學式I的化合物之光敏材料層30隨後地被沉積在該層10A之上。然後，光罩40被選擇性地施加在該光敏材料層30的部分之上，而使得該光敏材料層30的未曝露部分30A被該光罩40所覆蓋，而該光敏材料層30的曝露部分30B未被該光罩40所覆蓋。最後，在該被例證的示範例中，一個光罩玻璃層50被施加在該(等)光罩40和光敏材料層30之上。因此，形成一個被沉積的中間物部分1a，如圖11A所示。

【0078】 該被沉積的中間物部分1a接而被照射以極紫外線(EUV)光透過該(等)光罩40導致一促進交聯的Sn-C鍵之光解裂解。在照射之後，該被沉積的中間物部分1a被烘烤以緻密化(densify)該等SnO₂層。然後，該玻璃光罩50被移除。

【0079】 一個顯像步驟被例證於圖11B中。在該顯像步驟期間當中，在照射期間當中未被曝露於EUV光的該光敏材料層30之未曝露部分30A被移除，而使得只有該光敏材料層30的該曝露部分30B留存。該未曝露部分30B被置放在該多層基板10的該層10A之上，如圖11B所示。因此，形成一被顯像的中間產物1b，如圖11B所示。

【0080】 在被顯示於圖11C中的該蝕刻步驟期間當中，該多層基板10的該層10A被蝕刻以生成一想要的圖案。該蝕刻導致層10B，它被該光敏材料層30的曝露部分30B所覆蓋。因此，形成一個被蝕刻的中間產物1c，如圖11C所示。

【0081】 最後，該光敏材料層30的曝露部分30B被移除，留下該想要的圖案。圖11D例證那個導致的圖案。因此，形成該產物1，如圖11D所示。

【0082】 具有化學式I的化合物對於負型阻劑沉積方法是特別有利的，因為藉由使用烯丙基或乙烯基配位子來調諧Sn-C的鍵能改善了該Sn光敏材料的性能。被預期到的是：Sn-C鍵在曝露於EUV光的期間當中的光解裂解促進了交聯，因而使得這些材料優於本技藝中已知的那些。

多階段蒸餾

【0083】 從經由水解反應而從分子剝除配位子所需要的活化能之理論建模，一廣範圍的分子間之活化能被觀察到。因此反應性上的差異被觀察到。這顯示下列的可能性：該分子在該活化能是低的之時將會是一個用於 SnO_2 的形成之高反應性分子，但是這個數值亦顯示：該分子在合成與純化過程期間當中可能更易於分解和反應。於是，獲得落在化學式I之範圍當中的化合物之純度將會是難以獲得的，特別是高於95%或甚至高於99%的分析純度。

【0084】 但是，對於位在化學式I之範圍中的化合物，使用多階段真空蒸餾可獲得高於95%或甚至高於99%的分析純度。各種不同形式的多階段蒸餾已被知曉於化學製造產業中，但尚未被採用於包含具有化學式I的化合物之有機金屬材料的純化。

【0085】 如被顯示於圖12中的示意圖所例證的，多效或多階段蒸餾(MED)是一種經常被用於海水淡化的蒸餾過程。它係由多個階段或“效應(effects)”所構成。(在圖14的示意圖中，第一個階段位在頂部。各個階段的頂部區域係為蒸氣，各個階段的底部區域係為液體饋料。流動通過沿著該圖左側的管路並且位在該VC的底部之內的該物質是冷凝液。饋料如何進入該第一階段以外的其他階段沒有被顯示，但是那些應為容易被瞭解的。F – 饋料進入。S – 加熱蒸汽進入。C – 加熱蒸汽排出。W – 被純化的物質(冷凝液)排出。R – 廢料排出。O – 冷卻劑進入。P - 冷卻劑排出。VC是最後階段冷卻器。)在各個階段中，該饋料係藉由管子中的蒸汽被加熱。某些的該饋料蒸發，而這個蒸汽流入至下一個階段的管子之內，加熱以及蒸發更多的餾出物。各個階段基本上再利用來自前一階段的能量。

【0086】 該裝置可以被看成是一系列的由管壁所隔開的封閉空間，具有一個熱源位在一端以及一個散熱器位在另一端。各個空間係經由真空而處在低於

大氣條件的壓力下。各個空間係由兩個相通的子空間所構成，位在階段n中的該等管子之外部以及位在階段n+1中的該等管子之內部。各個空間具有要比前一個空間為低的溫度和壓力，而該等管壁具有介於位在各側的該等流體的溫度之間的中間溫度。位在一個空間內的壓力無法與兩個子空間的該等壁之溫度處於平衡；它具有一個中間壓力。結果，位在該第一子空間中的該壓力太低或者該溫度太高，而該饋料蒸發。在該第二子空間中，該壓力太高或者該溫度太低，而蒸氣冷凝。這將來自較溫暖的第一子空間之蒸發能攜帶至較冷的第二子空間。在該第二子空間處，該能量藉由傳導通過該等管壁而流動至較冷的下一個空間。

【符號說明】

【0087】

1:產物

1a:被沉積的中間物部分

1b:被顯像的中間產物

1c:被蝕刻的中間產物

10:多層基板

10A,10B:層

30:光敏材料層

30A:未曝露部分

30B:曝露部分

40:光罩

50:光罩玻璃層,玻璃光罩

F:饋料進入

S:加熱蒸汽進入

C:加熱蒸汽排出

W:被純化的物質(冷凝液)排出

R:廢料排出

O:冷卻劑進入

P:冷卻劑排出

VC:最後階段冷卻器

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種具有化學式I的有機金屬化合物：



其中：

R是經取代的Cp、未取代的Cp、或者一具有2至10個碳原子或2至8個碳原子或2至4個碳原子之非環系不飽和烴；

A是NR¹R²、OR³、吡咯啉基、吡咯基或鹵化物；

R¹和R²係各自獨立地選自於由下列所構成的群組：一個具有從1至10個碳原子的烷基基團、一個芳基基團以及一個醯基基團；

R³係選自於由下列所構成的群組：一個具有1至10個碳原子的烷基基團、一個芳基基團、或一個醯基基團；

x是一個從1至3的整數；以及

當A是NR¹R²、吡咯啉基、吡咯基或鹵化物之時，R是經取代的Cp、或者一具有2至10個碳原子或2至8個碳原子或2至4個碳原子之非環系不飽和烴。

【請求項2】 根據請求項1的有機金屬化合物，其中x是1或2。

【請求項3】 根據請求項1至2中任一項的有機金屬化合物，其中R是一個烯丙基或乙烯基基團。

【請求項4】 根據請求項1至3中任一項的有機金屬化合物，其中R是一個直鏈的不飽和烴。

【請求項5】 根據請求項1至3中任一項的有機金屬化合物，其中R是一個具有下列通式的烯丙基基團：CR⁴R⁵CR⁶=CR⁷R⁸，其中R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸係各自獨立地選自於由H以及具有從1至4個碳原子之烷基基團所構成的群組。

【請求項6】 根據請求項1至3中任一項的有機金屬化合物，其中R是一個具

有下列通式的乙烯基基團： $CR^9=CR^{10}R^{11}$ ，其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 係各自獨立地選自於由H以及具有從1至4個碳原子之烷基基團所構成的群組。

【請求項7】 根據請求項1至2中任一項的有機金屬化合物，其中R是Cp。

【請求項8】 根據請求項1至7中任一項的有機金屬化合物，其中x是2。

【請求項9】 根據請求項1至8中任一項的有機金屬化合物，其中A是 NR^1R^2 。

【請求項10】 根據請求項9的有機金屬化合物，其中 R^1 和 R^2 係各自獨立地選自於一個具有從1至4個碳原子的烷基基團。

【請求項11】 根據請求項10的有機金屬化合物，其中 R^1 是Me或Et。

【請求項12】 根據請求項10的有機金屬化合物，其中 R^2 是Me或Et。

【請求項13】 根據請求項1至12中任一項的有機金屬化合物，其中 R^1 和 R^2 係為不相同。

【請求項14】 根據請求項1至8中任一項的有機金屬化合物，其中A是 OR^3 。

【請求項15】 根據請求項14的有機金屬化合物，其中 R^3 是一個具有從1至4個碳原子的烷基基團。

【請求項16】 根據請求項15的有機金屬化合物，其中 R^3 是Me、Et或^tBu。

【請求項17】 根據請求項1至8中任一項的有機金屬化合物，其中A是吡咯基。

【請求項18】 根據請求項1至8中任一項的有機金屬化合物，其中A是吡咯啉基。

【請求項19】 根據請求項1至8中任一項的有機金屬化合物，其中A是鹵化物。

【請求項20】 根據請求項1的有機金屬化合物，其中該有機金屬化合物係選自於由下列所構成的群組： $(CH_2=CHCH_2)Sn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_2=CH)Sn(\text{吡咯啉基})_3$ 、

$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Sn}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{Cp})\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{吡咯啉基})_2$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OEt})_2$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{吡咯啉基})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{OEt})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ 、 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 、 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{OEt})_2$ 、
 $(\text{Cp})_2\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Sn}(\text{吡咯啉基})$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Sn}(\text{OEt})$ 以及 $(\text{Cp})_3\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})$ 。

(發明圖式)

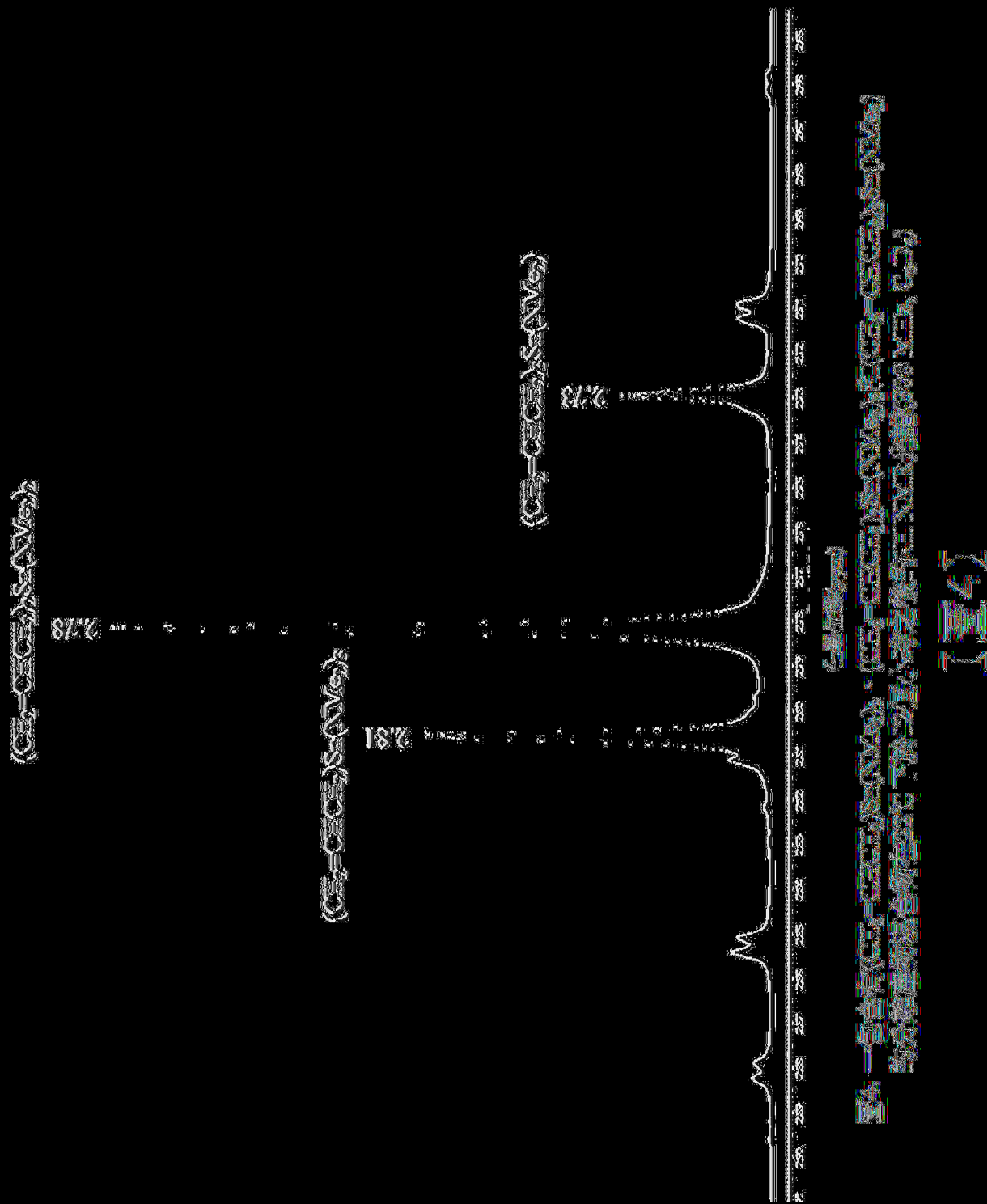


88.9%

100%

100%

(32)

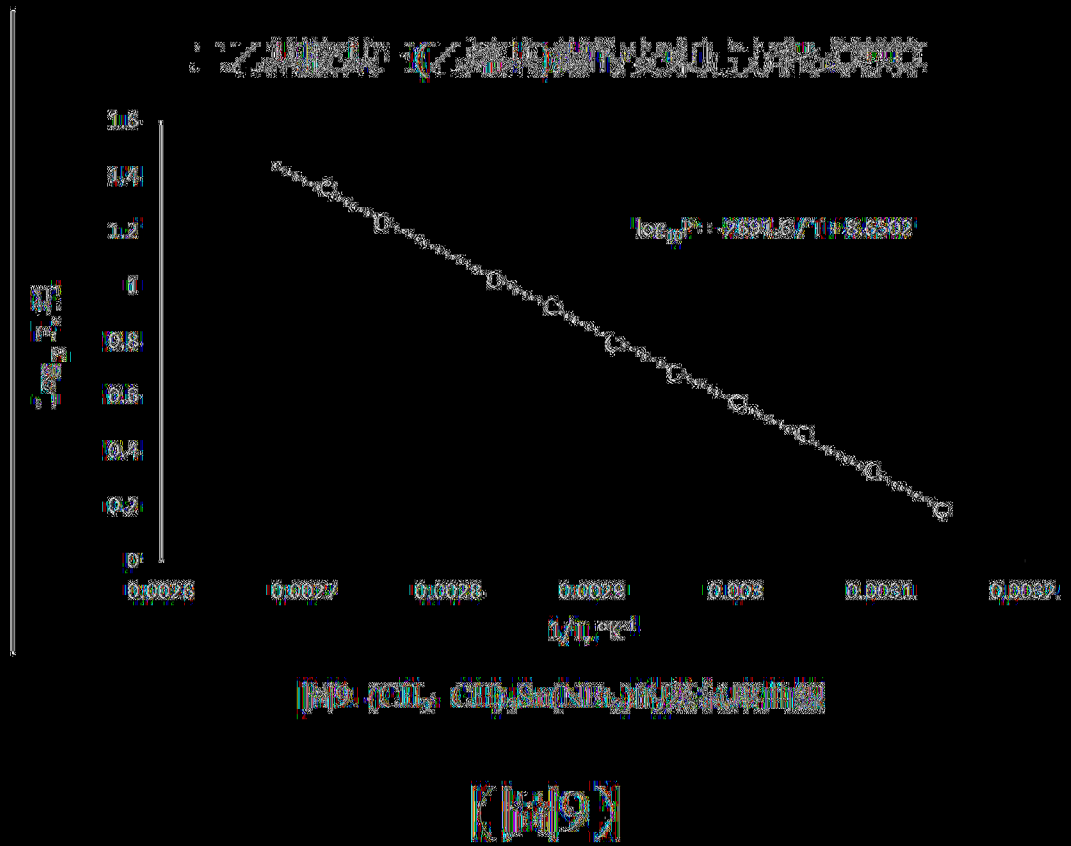


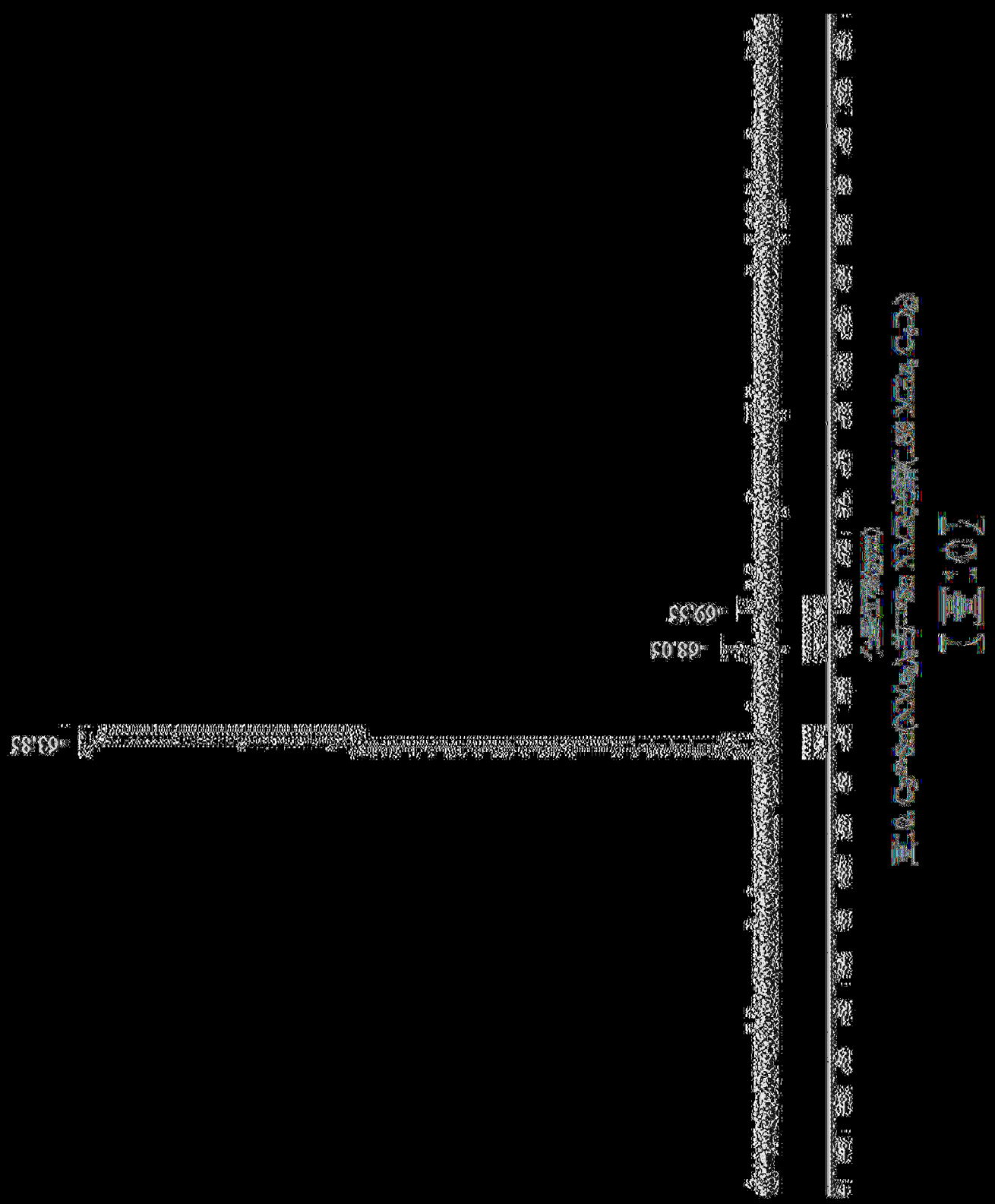
60101

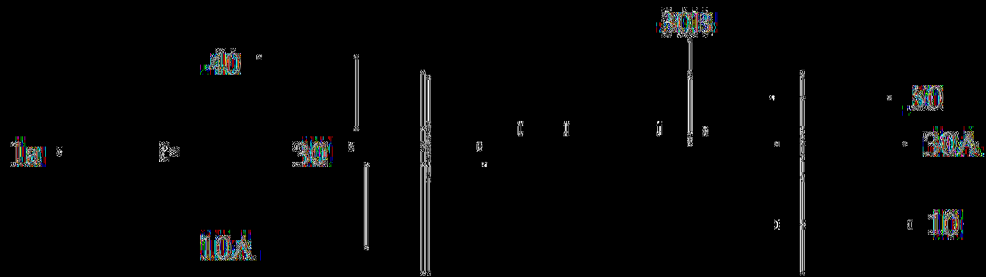
68121

PLATE NO. 12

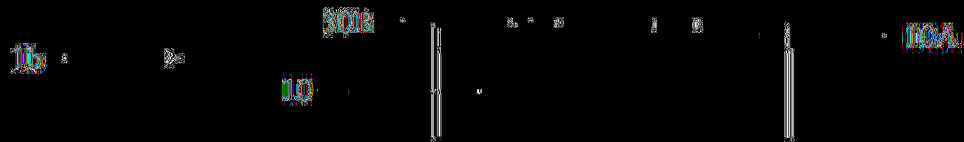
[8]







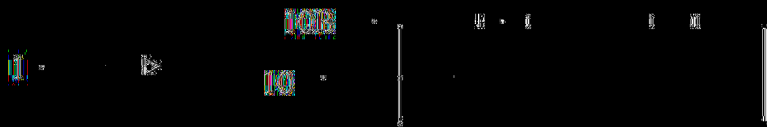
(圖) 1A)



(圖) 1B)



(圖) 1C)



(圖) 1D)

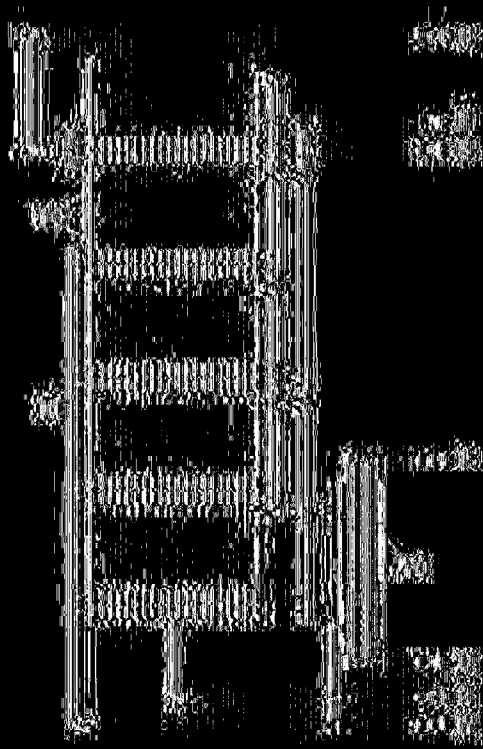


圖12 多階段具外殼齒輪裝置的示意圖

(圖12)