



(21) 申請案號：111122641 (22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 17 日

(51) Int. Cl. : **C07F7/22 (2006.01)** **C07B61/00 (2006.01)**
G03F7/004 (2006.01)

(30) 優先權：2021/06/28 美國 63/215,720
 2022/02/28 美國 17/682,586

(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)；卡迪諾 布萊恩 J CARDINEAU,
 BRIAN J. (US)；惠具 基斯特 凱爾拉 HUIJUI-GIST, KIERRA (US)；梅爾 斯
 蒂芬 T MEYERS, STEPHEN T. (US)

(74) 代理人：陳翠華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：35 項 圖式數：6 共 53 頁

(54) 名稱

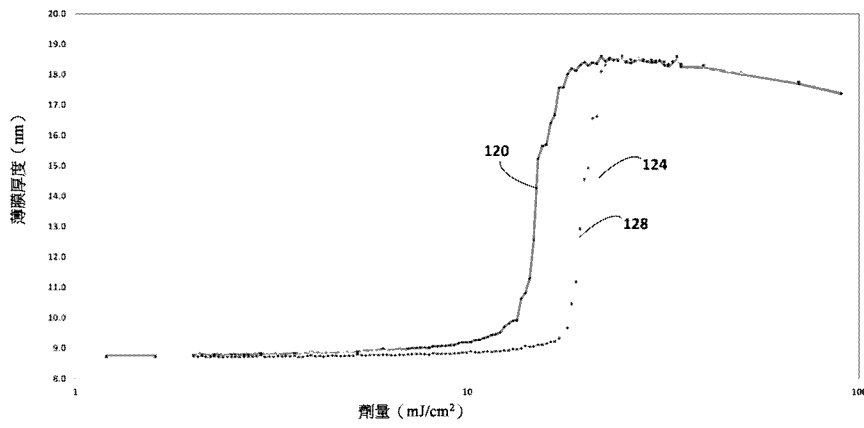
氘代有機錫化合物及其應用、以及合成氘代有機錫組成物及合成氘代單有機錫三胺化合物的方法

(57) 摘要

提出一種由式 $RSnL_3$ 表示的有機錫化合物，其中 R 為氘代烴基，L 為可水解的配位基。闡述用來合成該些組成物的二種不同的合成技術。第一種方法涉及使一級鹵代烴基化合物 (R-X，其中 X 為鹵原子) 與包含締合有金屬陽離子 M 的 SnL_3 部分的有機金屬組成物反應，其中 M 為鹼金屬、鹼土金屬及/或假鹼土金屬 (pseudo-alkaline earth metal) (Zn、Cd 或 Hg)，以及 L 為產生鹼金屬錫三胺化合物 (alkali metal tin triamide compound) 的胺 (amide) 配位基或產生鹼金屬錫三乙炔化物的乙炔化物配位基，從而相應地形成單烴基錫三胺 ($RSn(NR'_2)_3$) 或單烴基錫三乙炔化物 ($RSn(C\equiv CR^s)_3$)。另一種方法涉及使格氏試劑 (Grignard reagent) $RMgX$ 與 SnL_4 在包含有機溶劑的溶液中反應，形成單有機錫三烷基胺、單有機錫三烷氧化物、單有機錫三乙炔化物、或單有機錫三羧酸鹽。該等組成物可用於輻射圖案化，特別是用極紫外線 (EUV) 輻射的輻射圖案化。

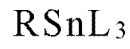
Organotin compounds are presented that are represented by the formula $RSnL_3$, wherein R is a deuterated hydrocarbyl group and L is a hydrolysable ligand. Two different synthesis techniques are described for synthesizing these compositions. A first method involves reacting a primary halide hydrocarbyl compound (R-X, where X is a halide atom) with an organometallic composition comprising SnL_3 moieties associated with metal cations M, where M is an alkali metal, alkaline earth metal, and/or pseudo-alkaline earth metal (Zn, Cd, or Hg), and L is either an amide ligand resulting in an alkali metal tin triamide compound or an acetylide ligand resulting in an alkali metal tin triacetylide, to form correspondingly a monohydrocarbyl tin triamide ($RSn(NR'_2)_3$) or a monohydrocarbyl tin triacetylide ($RSn(C\equiv CR^s)_3$). An alternative approach involves reacting a Grignard reagent $RMgX$ with SnL_4 in a solution comprising an organic solvent to form a monoorgano tin trialkylamide, a monoorgano tin trialkoxide, monoorgano tin tri acetylide or monoorgano tin tricarboxylate. The compositions are useful for radiation patterning, especially with EUV radiation.

指定代表圖：



第 6 圖

特徵化學式：



【發明摘要】

【中文發明名稱】 氘代有機錫化合物及其應用、以及合成氘代有機錫組成物及合成氘代單有機錫三胺化合物的方法

【英文發明名稱】 DEUTERATED ORGANOTIN COMPOUNDS AND APPLICATION THEREOF, AND METHODS FOR SYNTHESIZING DEUTERATED ORGANOTIN COMPOSITIONS AND SYNTHESIZING DEUTERATED MONOORGANOTIN TRIAMIDE COMPOUNDS

【中文】

提出一種由式 $R\text{SnL}_3$ 表示的有機錫化合物，其中R為氘代烴基，L為可水解的配位基。闡述用來合成該些組成物的二種不同的合成技術。第一種方法涉及使一級鹵代烴基化合物（R-X，其中X為鹵原子）與包含締合有金屬陽離子M的 SnL_3 部分的有機金屬組成物反應，其中M為鹼金屬、鹼土金屬及／或假鹼土金屬（pseudo-alkaline earth metal）（Zn、Cd或Hg），以及L為產生鹼金屬錫三胺化合物（alkali metal tin triamide compound）的胺（amide）配位基或產生鹼金屬錫三乙炔化物的乙炔化物配位基，從而相應地形成單烴基錫三胺（ $R\text{Sn}(\text{NR}'_2)_3$ ）或單烴基錫三乙炔化物（ $R\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}^s)_3$ ）。另一種方法涉及使格氏試劑（Grignard reagent） RMgX 與 SnL_4 在包含有機溶劑的溶液中反應，形成單有機錫三烷基胺、單有機錫三烷氧化物、單有機錫三乙炔化物、或單有機錫三羧酸鹽。該等組成物可用於輻射圖案化，特別是用極紫外線（EUV）輻射的輻射圖案化。

【英文】

Organotin compounds are presented that are represented by the formula $R\text{SnL}_3$, wherein R is a deuterated hydrocarbyl group and L is a hydrolysable ligand. Two different synthesis techniques are described for synthesizing these compositions. A first method involves reacting a primary halide hydrocarbyl compound ($R\text{-X}$, where X is a halide atom) with an organometallic composition comprising SnL_3 moieties associated with metal cations M, where M is an alkali metal, alkaline earth metal, and/or pseudo-alkaline earth metal (Zn, Cd, or Hg), and L is either an amide ligand resulting in an alkali metal tin triamide compound or an acetylide ligand resulting in an alkali metal tin triacetylide, to form correspondingly a monohydrocarbyl tin triamide ($R\text{Sn}(\text{NR}'_2)_3$) or a monohydrocarbyl tin triacetylide ($R\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}^s)_3$). An alternative approach involves reacting a Grignard reagent RMgX with SnL_4 in a solution comprising an organic solvent to form a monoorgano tin trialkylamide, a monoorgano tin trialkoxide, monoorgano tin triacetylide or monoorgano tin tricarboxylate. The compositions are useful for radiation patterning, especially with EUV radiation.

【指定代表圖】：第6圖

【代表圖之符號簡單說明】：無

【特徵化學式】

RSnL₃

【發明說明書】

【中文發明名稱】 氘代有機錫化合物及其應用、以及合成氘代有機錫組成物及合成氘代單有機錫三胺化合物的方法

【英文發明名稱】 DEUTERATED ORGANOTIN COMPOUNDS AND APPLICATION THEREOF, AND METHODS FOR SYNTHESIZING DEUTERATED ORGANOTIN COMPOSITIONS AND SYNTHESIZING DEUTERATED MONOORGANOTIN TRIAMIDE COMPOUNDS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於單有機錫三胺、單有機錫三乙炔化物、單有機錫羧酸鹽或單有機錫三烷氧化物的組成物，其中該有機基團被定義為含有氘代部分的烴基。本發明更係關於水解產物、該等組成物之合成以及進行輻射圖案化的方法。

【先前技術】

【0002】 半導體製造一般需要許多疊代製程來將元件整合於晶片上。半導體元件製造中的一個關鍵製程為微影製程，於該製程中，被稱為光阻的光敏材料被沉積於基板上，然後使用輻射來圖案化。隨著對更高性能元件需求增長，對更佳之光阻的需求也在增加。

【0003】 光阻通常藉由在暴露於輻射源（例如紫外（UV）光、極紫外（EUV）光及電子束）的區域中經歷化學變化來作用。化學變化在光阻之

曝光與未曝光區域之間引起不同的顯影速率。現有技術的半導體元件製造目前採用EUV輻射，因此需要新的光阻材料來最大化微影製程之經濟性。

【發明內容】

【0004】 本發明的一個方案係關於一種由式 RSnL_3 表示的有機錫化合物，其中R為氬代烴基。

【0005】 於另一方案中，本發明係關於一種由式 $(\text{CD}_3)_3\text{CSnL}_3$ 表示的有機錫化合物，其中L為可水解的配位基。

【0006】 於另一方案中，本發明係關於一種由式 CD_3SnL_3 表示的有機錫化合物，其中L為可水解的配位基。

【0007】 於另一方案中，本發明係關於一種製備氬代有機錫化合物之可輻射圖案化的塗層的方法。具體而言，合成及塗層形成係被設想到。

【0008】 於另一方案中，本發明係關於一種圖案化包含至少一種氬代有機錫組成物的輻射敏感塗層的方法。用EUV輻射進行圖案化是特別令人感興趣的。本發明還可有關於所得的圖案化結構。

【0009】 於一些方案中，本發明係關於一種由式 RSnL_3 表示的有機錫化合物，其中R為氬代烴基，以及L為可水解的配位基。

【0010】 於另一方案中，本發明係關於一種合成氬代有機錫組成物的方法，該方法包含：使一級鹵代烴基化合物（ R-X ，其中X為鹵原子）與包含締合有金屬陽離子M的 SnL_3 部分的有機金屬組成物反應，其中M為鹼金屬、鹼土金屬及／或假鹼土金屬（pseudo-alkaline earth metal）（Zn、Cd或Hg），以及L為產生鹼金屬錫三胺化合物的胺配位基或產生鹼金屬錫三乙炔化物的乙炔化物配位基，從而相應地形成單烴基錫三胺（ $\text{RSn}(\text{NR}'_2)_3$ ）或單烴基錫三乙炔化物（ $\text{RSn}(\text{C}\equiv\text{CR}^s)_3$ ），其中單烴基配位基（R）為具有

1至31個碳原子以及視需要之不飽和碳-碳鍵、視需要之芳族基團、及視需要之雜原子的氬代烴基， R^s 為 SiR''_3 或 R' ，該三個 R'' 獨立為H或 R' ，且 R' 獨立為具有1至31個碳原子以及視需要之不飽和碳-碳鍵、視需要之芳族基團、及視需要之雜原子的烴基，從而形成鹼金屬錫組成物。

【0011】該包含締合有金屬陽離子M的 SnL_3 部分的有機金屬組成物可藉由包含以下步驟的方法合成：使 $M'L$ 、鹵化錫(II) (SnX_2 ， $X=F$ 、 Cl 、 B 、 I 、或其混合物)及視需要的 $M''OR^0$ 於有機溶劑中反應，其中 M' 為 Li 、 Na 、 K 、 Cs 或其組合， M'' 為 Na 、 K 、 Cs 、或其組合， L 為二烷基胺 ($-NR'_2$)或乙炔化物 ($-C\equiv CL^s$)，從而形成具有締合有金屬陽離子M的 SnL_3 部分的相應有機金屬組成物，該相應有機金屬組成物為錫三胺 ($MSn(NR'_2)_3$)或錫三乙炔化物 ($MSn(C\equiv CL^s)_3$)，其中若 M'' 存在則M為 M'' ，或若 M'' 不存在則M為 M' ， L^s 為 SiR''_3 或 R' ，該三個 R'' 獨立為H或 R' ， R^0 及 R' 獨立為具有1至31個碳原子及視需要之不飽和碳-碳鍵、視需要之芳族基團、及視需要之雜原子的烴基，從而形成鹼金屬錫組成物。

【0012】於另一方案中，本發明係關於一種形成單有機錫三胺化合物的方法，該方法包含使格氏烷基化劑 (Grignard alkylating agent) $RMgX$ 與 $Sn(NR'_2)_4$ 在包含有機溶劑的溶液中反應，其中R為具有1至31個碳原子及至少一個氬原子的烴基，其中X為鹵素，且其中 R' 為具有1至10個碳原子的烴基。

【0013】於其他方案中，本發明係關於一種合成單有機錫三烷氧化物、單有機錫三乙炔化物、或單有機錫三羧酸鹽的方法，該方法包含使格氏烷基化劑 $RMgX$ 與 SnL_4 在包含有機溶劑的溶液中反應，其中R為具有1至31個碳原子的烴基，其中X為鹵素，其中 R' 為具有1至10個碳原子的烴基，

以及L為R'COO、CCR'或OR'，其中R'具有1至10個碳原子及視需要的雜原子。對於該些反應，R可被氘代，也可不被氘代。

【圖式簡單說明】

【0014】

第1A圖為在C₆D₆中之d₉-tBuSn(O-t-Bu)₃的²H NMR譜。

第1B圖為在C₆D₆中之d₉-tBuSn(O-t-Bu)₃的¹³C NMR譜。

第1C圖為在C₆D₆中之d₉-tBuSn(O-t-Bu)₃的¹¹⁹Sn NMR譜。

第2A圖為在C₆D₆中之D₃MeSn(CPh)₃的²H NMR譜。

第2B圖為在C₆D₆中之D₃MeSn(CPh)₃的¹¹⁹Sn NMR譜。

第3A圖為在C₆D₆中之D₃Me Sn(三級戊氧化物)₃的¹¹⁹Sn NMR譜。

第3B圖為在C₆D₆中之D₃Me Sn(三級戊氧化物)₃的¹H NMR譜。

第4圖為於選定的曝光後烘烤溫度下處理的d₉-tBuSn(O-三級戊基)₃光阻的一組線-間距圖案之電子顯微鏡影像。

第5圖為用二種不同的d₉-tBuSn(O-t-Bu)₃製劑並經受選定的沉積後加熱條件所製備的薄膜的一組堆疊FTIR譜。

第6圖為使用tBuSn(O-t-Bu)₃之非氘代製劑及二種不同的d₉-tBuSn(O-t-Bu)₃製劑產生的一組對比曲線。

【實施方式】

【0015】已經開發了結合氘代配位基的有機金屬光阻，以利用同位素效應之潛在益處。特別地，揭露涉及用氘原子取代氫原子的全氘代配位基。闡述並舉例說明二種不同的替代合成途徑。使用例示的氘代有機金屬光阻的圖案化提供期望的結果，其作為高解析度圖案化光阻是有前途的。用氘取代氫原子可以提供由動力學同位素效應產生的不同動力學的替代性質，

以及提供可用於純化及／或表徵的不同分析性質。氘富集可為位點專一性的，或者取代組成物中之所有氫原子（全氘代）。錫系有機金屬圖案化組成物為開發高解析度EUV圖案化的重要圖案化組成物。闡述氘代光阻的理想圖案化結果。

【0016】 有機金屬光阻，特別是基於有機錫材料的有機金屬光阻，已經顯示出可作為高性能輻射圖案化組成物，特別是作為EUV光阻，能夠實現高保真度及高解析度圖案之圖案化。藉由適當選擇顯影製程或溶劑，該些材料通常可以用作正型光阻，其中曝光區域於顯影製程中被選擇性地去除，或者用作負型光阻，其中曝光區域於顯影後保留。

【0017】 據信有機錫材料暴露於UV或EUV輻射以及隨後的加工導致Sn-C鍵之斷裂以及於暴露區域中形成包含Sn-O-Sn及Sn-OH鍵的縮合網絡。該些鍵之增加的濃度導致相對於起始材料更縮合及親水的材料，因此在曝光與未曝光區域之間產生大的化學及顯影對比。

【0018】 Meyers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包含經由Sn-C及／或Sn-羧酸鹽鍵與Sn原子結合的有機配位基。本揭露闡述新的氘富集（deuterium enriched）的有機錫組成物，該組成物已經被發現與非氘富集有機錫組成物相比，可表現出改進的圖案化。

【0019】於一些實施態樣中，氘富集的有機錫組成物可以由式 $R_D Sn L_3$ 表示，其中 R_D 為烴基（烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基），其中至少一個氫原子被氘取代。於進一步的實施態樣中， R_D 為烴基，其中所有氫 (1H) 原子被氘 (2H) 取代。舉例而言， R_D 可為 $-CD_3$ 、 $-CD(CD_3)_2$ 或 $-C(CD_3)_3C$ ，其中 D 為氘，而 $-$ 為鍵結至 Sn 的鍵。如下文進一步闡述，烴基可更包含其他雜原子。申請人已經開發了具有可水解配位基的氘代有機錫化合物的多種合成途徑，該些將在下文更詳細地闡述。

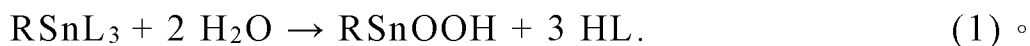
【0020】雖然不希望受到理論的限制，但是由於重原子之動力學同位素效應，將氘原子（如 2H ）取代到輻射敏感有機錫組成物中被認為是有利的。舉例而言，一些涉及 2H 的反應途徑在動力學上不如涉及 1H 的反應途徑有利。因此，如下可能是理想的：輻射敏感有機錫組成物包含取代 1H 原子的 2H 原子，以改變基於反應的途徑及過程，例如 $Sn-C$ 鍵之熱解、對帶外 (out-of-band) 輻射及／或光子散粒雜訊 (photon shot noise) 的敏感性、缺陷形成、蝕刻速率、及／或浮渣，浮渣係指圖案化後留下的殘餘物。在下面的實例中，顯示 2H 富集有機錫光阻之 EUV 曝光。

【0021】氘富集的材料也可用於各種分析技術，特別是基於質量或核自旋進行區分的技術，例如層析、紅外光譜、質譜、核磁共振等。此項技術中之通常知識者將認識到氘富集的材料相對於非氘代之類似物的分析優勢。

【0022】本文所述的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，例如具有不同可水解配位基的組成物或具有 $Sn-O-Sn$ 鍵及／或 $Sn-OH$ 基團的簇狀組成物。如上所述，有機錫材料之光敏性源於 $Sn-C$ 鍵之特性，因此一般希望 $Sn-C$ 鍵在從前驅物到塗層的加工過程中保持完整。可水解的配位基對光敏性幾乎沒有影響，因

為它們通常於輻照前被水解，並且通常被選擇用於期望的加工，例如進一步純化、沉積模式、穩定性、處理等。

【0023】如本文所述，可水解配位基為促進水與有機錫分子反應以產生有機錫氧化氫氧化物組成物的配位基，由以下反應說明：



【0024】出於本揭露、上述反應及隨後的討論之目的，R與R_D被認為是可互換的。RSnOOH組成物通常用於輻射圖案化，此意味著可水解的配位基L已經在加工過程中藉由水解被去除。合適的可水解配位基的一些實例為-NR'₂、-OR'、-R'COO-、及-CC(R')，其中R'為矽烷基或具有不超過30個碳原子的烴基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、三級戊基、-(Si(CH₃)₃)、-Ph(C₆H₅)等。

【0025】上述RSnL₃組成物之水解通常產生富含氫氧化物及氧化物的產物，其中二個或多個RSn部分縮合形成Sn-O及Sn-OH鍵，例如眾所周知的「足球」簇[(RSn)₁₂O₁₄(OH)₆](OH)₂。如下所述，本發明RSnL₃組成物之水解可用於製備可輻射圖案化的塗層。於塗層中，RSnOOH組成物被認為一般與Sn-OH及Sn-O-Sn部分形成氧／羥基網絡。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沉積塗層。

【0026】R形成碳-錫鍵，其中與錫結合的碳為sp³或sp²混成的，且R包含至少一個氬原子，且可視需要包含不飽和或芳族碳-碳部分及／或不為碳或氫／氬的其他雜原子。如上所述，為了方便以及在本技術中保持一致，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。

【0027】於一些實施態樣中，烴基R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 、 R^2 及 R^3 獨立為氫／氘或具有1至10個碳原子的烴基，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 共同包含至少一個氘原子。於一些實施態樣中，可能希望R被全氘代，即所有氫原子被氘取代，而於其他實施態樣中，只有一部分氫原子被氘取代。烴基配位基R之此種表示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，例如烷氧化物（烴基氧化物）、羧酸鹽、乙炔化物或胺部分。於一些實施態樣中， 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結合。合適的支鏈烷基配位基可為例如異丙基（ R^1 及 R^2 為甲基，且 R^3 為氫或氘）、三級丁基（ R^1 、 R^2 及 R^3 為甲基）、三級戊基（ R^1 及 R^2 為甲基，且 R^3 為 $-CH_2CH_3$ ）、二級丁基（ R^1 為甲基， R^2 為 $-CH_2CH_3$ ，且 R^3 為氫或氘）、新戊基（ R^1 及 R^2 為氫或氘，且 R^3 為 $-C(CH_3)_3$ ）、環己基、環戊基、環丁基及環丙基。該些支鏈烷基配位基中的一個或多個氫原子可以被氘取代。於其他實施態樣中，烴基可包括芳基或烯基，例如苄基或烯丙基，或炔基。於進一步的實施態樣中，合適的R基團可以包括被雜原子官能基取代的烴基，該雜原子官能基包括氰基、硫基、醚基、酮基、酯基、或鹵代基團、或其組合。如本領域中常規的，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。於一些實施態樣中，所有氫原子可以被氘取代以形成全氘代基團。

【0028】為了在溶液沉積的圖案化組成物中使用，可能希望將具有三胺、三乙炔化物或其他可水解配位基的產物轉化為有機錫三烷氧化物，如下文進一步所述，該反應的進行通常透過與相應醇的反應並蒸餾純化，儘管與醇的反應可以在不首先純化三烷基胺／三烷基乙炔化物反應物的情況

下進行。可以使用或不使用除醇以外的額外溶劑。產物有機錫三烷氧化物通常為油或低熔點固體，其可藉由蒸餾純化。該些步驟將在下文中進一步闡述，並在以下特定產品的實施例中進行概述。形成塗層前驅物不需要將前驅物組成物轉化為三烷氧化物，但是有機錫三烷氧化物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。

【0029】 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、芳烴及脂肪烴、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（苯甲醚、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（*in-situ*）水解、水合及／或縮合，物質的特性可能改變。

【0030】 有機錫前驅物可溶解於溶劑中，以提供適合形成具有用於處理之適當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，可選擇適合所選塗層方法的濃度。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，且於另外之實施態樣中自約0.1 M至約1.0 M。此項技術中具

有通常知識者將認識到，於上述明確範圍內之錫濃度之其他範圍係被設想到且落入本揭露之範圍內。

【0031】於一些實施態樣中，改進的光敏前驅物組成物可以存在於具有一種或多種有機錫組成物，例如 R_nSnX_{4-n} 及其水解產物的混合溶液中，其中R選自本文詳細闡述及上文明確闡述的各種部分。此種混合溶液可以被調整以優化各種性能考量，例如溶液穩定性、塗層均勻性、及圖案化性能。混合的組成物可以藉由混合二種或多種有機錫組成物來獲得，例如 R_nSnL_{4-n} ，其中L為可水解的配位基，有或沒有溶劑。例如，純 $RSnL_3$ 可以與純 $R'SnL_3$ 混合形成混合前驅物。如果需要，然後可以將混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，以形成不同的有機錫溶液，然後將每種單獨的有機錫溶液混合，形成混合溶液。一般而言，對於整個混合組成物中的每個單獨的有機錫組分，可水解的配位基可以相同或不同。於一些實施態樣中，改進之光敏組合物可包含混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混合溶液之至少10%莫耳錫，於進一步之實施態樣中混合溶液之至少20莫耳%錫，且於進一步之實施態樣中混合溶液之特定所需成分的至少50莫耳%錫。於混合溶液之明確範圍內的其他改進光敏組合物之莫耳%範圍係被設想到且亦落入本揭露之範圍內。

【0032】一般由於它們的高蒸氣壓，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）、及其改進方法。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，例如 H_2O 、 O_2 、 H_2O_2 、 O_3 、 CH_3OH 、 $HCOOH$ 、 CH_3COOH 等，它

第10頁，共 36 頁(發明說明書)

們用作生產輻射敏感的有機錫氧化物及氧化氫氧化物塗層的O源及H源。具有烷基胺或烷氧化物作為可水解配位基的有機錫組成物可能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。Wu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)」以引用方式併入本文中的公開的PCT申請案WO 2019/217749中，以及於上述'618專利中闡述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 $R\text{SnL}_3$ 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。

【0033】 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，將光阻材料作為薄膜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。

【0034】 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微影中使用，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。於一些實施態樣中，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自約1奈米至50奈米，且於進一步之實施態樣中自約2奈米至25奈米。此項技術中之通常知識者將理解，塗層厚度之其他範圍係被設想到且落入本揭露之範圍內。藉由氣相沉積技術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來控制。

【0035】 基板一般具有塗層材料可沉積於其上的表面，並且它可包含多個層，其中該表面與最上層相關。基板並無特別限制，且可包括任何合

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。

【0036】 於沉積及形成可輻射圖案化的塗層之後，在用輻射曝光之前，可以進行進一步的處理。於一些實施態樣中，塗層可於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。於一些實施態樣中，加熱可進行大約10秒至大約10分鐘，在進一步的實施態樣中，自大約30秒至大約5分鐘，在進一步的實施態樣中，自大約45秒至大約2分鐘。在上述明確範圍內的其他溫度及加熱持續時間範圍是可以預見及設想至的。

氬富集的組成物之合成

【0037】 申請人開發了數種適用於合成富含重原子（氬）的有機錫組成物的合成技術。技術之選擇可基於實踐方面，例如藉由不同途徑獲得的純度、產率、操作之便利性及方便的起始材料之可獲得性。舉例而言，已經實現單烷基錫三烷基胺之一般合成的理想結果，其中烷基化試劑可為格氏試劑、二有機鋅試劑、或單有機鋅胺。該些合成可直接產生具有低多烷基污染物的單烷基錫三胺，該等單烷基錫三胺可用於形成光阻或者可進一步純化以進一步降低污染物水準。在申請人開發的另一種方法中，烷基化試劑為烷基鹵，其與絡合有鹼金屬、鹼土金屬、及／或假鹼土金屬離子的錫組成物反應。

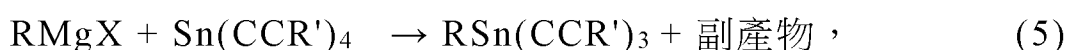
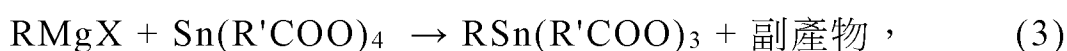
【0038】 氬代錫組成物之合成舉例如下。在一種方法中，烷基化試劑為格氏試劑。格氏試劑可為有機鹵化鎂。具體而言，所述反應中之格氏試劑可為RMgX，其中X為鹵化物，一般而言為Cl、Br、或I，且R如上所述。格氏試劑為可商購的，或者可使用已知的方法合成。商業來源包括美國元

素公司 (American Elements Company)、西格瑪奧德里奇公司 (Sigma-Aldrich)、及許多其他供應商。

【0039】在格氏反應物方法中，烷基化試劑根據以下反應選擇性地用烷基取代錫四胺之胺基。

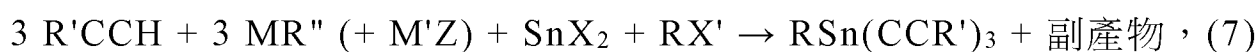
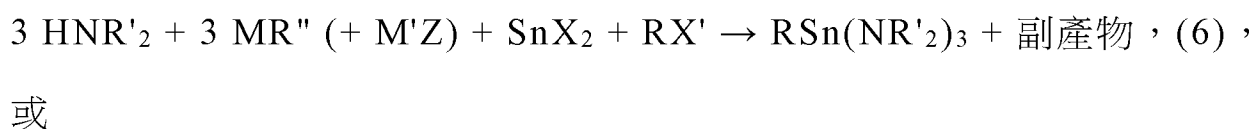


其中R及R'係如上所述。類似地，根據以下反應，錫四羧酸鹽及錫四烷氧化物可分別用作形成單烷基錫羧酸鹽及單烷基錫烷氧化物的反應物：



其中R及R'係如上所述。於一些實施態樣中，格氏試劑可以大約1:1的莫耳比加入，使得反應選擇性地產生具有低多烷基錫污染物的單烷基錫三胺／三羧酸鹽／三烷氧化物。所述合成方法藉由限制二烷基錫副產物之形成，提高了單烷基錫三胺／三羧酸鹽／三烷氧化物之選擇性及產率。格氏反應物方法可特別用於形成二級及三級Sn-C鍵，例如支鏈烷基R基團。具有低多烷基污染物的單烷基錫三胺可進一步加工以形成具有低多烷基污染物的單烷基錫三烷氧化物。該些改進的合成技術在Edson等人的公開的美國專利申請案2019/0315781（以下稱為'781申請案）中進一步闡述，該申請案標題為「具有低多烷基污染的單烷基錫化合物、其組成物及方法 (Monoalkyl Tin Compounds With Low Polyalkyl Contamination, Their Compositions and Methods)」，藉由引用方式併入本文中。

【0040】關於使用氬代有機鹵化物的直接合成，富集的組成物可藉由以下總反應表示的反應來合成：



其中X及X'獨立為鹵素，R'一般為≤10個碳原子的烴基。R''結合到副產物中，一般為HR''形式，因此它的特性一般沒有特別的限制或重要性，並且可根據一般的可獲得性、低成本、副產物的容易去除、及良好的反應性來選擇。R''的一些合適的實例為正丁基及三級丁基。R'基團為產物組成物之相應可水解配位基提供取代基。在該些反應中，M一般為鋰，但是鋰可用其他鹼金屬，即鈉、鉀、銣及銇代替。括號中的M'Z代表視需要的反應物M''OR''或M'''X₂，其中M''為鹼金屬離子，OR''為保持鈍化的烷氧化物，以及M'''為作為鹵化物提供的鹼土／假鹼土金屬離子，X為鹵離子。選擇RX化合物來為單有機錫產物提供所需的有機配位基。如以下實例和以上討論中所述，R之具體實例包括氘代烴，例如-CD₃ (d3-甲基)、-C(CD₃)₃、(d9-tBu)、及-CD(CD₃)₂ (d7-iPr)。RX化合物作為反應物的廣泛可用性以及該等化合物在相應反應中的廣泛反應性提供了將多種有機配位基引入到產物單有機錫產物中的能力。該些反應在Edson等人的共同待決的美國專利申請案第17/410,316中進一步闡述，該申請案標題為「用方便的配位基提供反應物生產有機錫組成物的方法 (Methods To Produce Organotin Compositions With Convenient Ligand Providing Reactants)」，以引用方式併入本文中。

【0041】 目前，鹼金屬錫三胺或鹼金屬錫三乙炔化物之分離尚未實現。改進之合成技術並不取決於中間產物之確切身份，且本文的一般性討論著重於總起始原料及可分離及表徵的最終產物上。然而，假定的KSn(TMSA)₃等中間產物身份係基於所存在物質推斷的強而有力的假設。

於所用的特定溶劑中，金屬離子被預期為不會很好地溶劑化。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）、及三級丁氧化鉀係已知會形成具有金屬-金屬鍵的簇，例如四聚體、六聚體及立方烷，因此相似物質在溶液中形成迄今為止難以表徵之可能的複雜平衡混合物形式是合理的。於是，已知物質之相對穩定性表示可預期存在哪些中間產物，但是不需要精確的結構表徵來理解它們在反應中的基本化學參與。物質之反應性與無法去除溶劑來分離物質是一致的。

【0042】 雖然上文給出整體反應，但是該些反應可以分多個步驟進行。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烷基胺及單烷基鋰（或通常的單烷基鹼金屬）可溶於不同的溶劑中。於一些實施態樣中，若反應物係部分可溶，則反應物最初可以是漿料形式。反應通常在乾燥的有機溶劑中，在無氧或氧耗盡的氣氛下進行，例如氮氣吹掃的氣氛、氬氣或其他惰性氣氛。可選擇溶劑來產生各種組分之溶解度。由於溶劑與金屬離子的相互作用，溶劑之選擇可至少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，它們一般係可混溶的。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、中間產物及產物呈惰性的。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。第一個反應可認為係合成 $M\text{SnL}_3$ 中間產物，其中L為二烷基胺（二烷基胺）或烷基乙炔化物（烷基乙炔化物），但具體結構尚未得到驗證。自反應物及反應條件來看，證據確實顯示形成了錫-配位基鍵，因此 SnL_3 部分之存在似乎係可能的，並且金屬陽離子似乎

可能與錫部分結合以加以穩定，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係二個獨立的反應，第一子反應($MR + HL \rightarrow ML + HR$) 涉及金屬配位基組合物 (ML) 之形成，以及隨後的子反應涉及與 $SnCl_2$ 或其他錫二鹵化物反應 ($3ML (+ M'OR') + SnX_2 \rightarrow (MSnL_3) +$ 副產物，其中 $M'OP'$ 為視需要的且 $MSnL_3$ 之結構尚未正式確定)。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，溶液被冷卻，於一些實施態樣中低於 $10^\circ C$ ，且於進一步的實施態樣中為 $0^\circ C$ ，此對於冰浴之使用而言是一個方便的溫度，雖然對於非水溶液而言，該溫度沒有什麼特別的。可採用冷卻至更低的溫度，且該溫度可能不會在整個反應時間保持。冷卻容許期望的對反應的控制，同時保持合理的反應速率。第一子反應可被執行可行的一段時間，並且沒有特別的限制。可容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，於一些實施態樣中1分鐘至5小時，且於一些實施態樣中約2分鐘至約3小時。於一些實施態樣中，二個子反應可組合並實質上作為單個反應進行，此對於第一子反應而言係有效地為零時間，或者對於第一子反應而言為短時間。若引入非鋰鹼金屬烷氧化物及/或鹼土金屬（或假鹼土金屬）二鹵化物作為反應物，從概念上而言，則該化合物可作為第一子反應或第二子反應的一部分添加，或潛在地於第一子反應與第二子反應之間的第三子反應中加入。此項技術中之通常知識者將認識到，於上述明確範圍內的其他時間及溫度範圍係被設想到且落入本揭露之範圍內。

【0043】 一般而言，烷基鹼金屬（例如鋰）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之過量的胺/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，則可使用類似的化學計量的量或配位基前驅

物（二烷基胺或烷基乙炔）。一般而言，相對於Sn之莫耳量，希望有3：1比率的ML組合物，來為每一個錫添加三個配位基。若非鋰金屬烷氧基鹼金屬化合物與烷基鋰一起使用，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，錫反應物可以對於ML配位基貢獻反應物的近似莫耳當量（1：3）添加，以對於每個錫原子形成三個配位基錫鍵。來自具有1、2或4個配位基的錫副產物的低含量污染物證實了控制錫與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自約0.5 M至約1.5 M。此項技術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容許的化學計量比係被設想到且落入本揭露之範圍內。

【0044】 第二個反應涉及碳-錫鍵之引入以及有機配位基結合至錫的形成。碳-錫鍵從概念上而言取代了金屬-錫鍵，該金屬為鹼金屬、鹼土金屬、及／或假鹼土金屬。待結合至錫的有機配位基係由與有機鹵化物RX的反應產生。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。於一些實施態樣中，於反應中可使用高達三倍莫耳過量的有機鹵化物，且於進一步之實施態樣中，可使用相對於錫之莫耳數約1至約2莫耳當量的RX。溶劑可為與用於第一反應者相同或選自相同的可用溶劑及其混合物。第一反應之產物一般於進行第二反應之前不被純化，但若方便的話可去除副產物。金屬濃度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，第二反應一般但不一定於低溫下開始，例如約0°C或更一般約-78.5°C至約10°C，但於一些實施態樣中，反應物可於室溫下混合。於混合用於第二反應的反應

物之後，可容許反應於相同的溫度下繼續進行，或者容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，於一些實施態樣中為約15分鐘至約24小時，且於一些實施態樣中為約30分鐘至約15小時，但若需要則可使用更長的反應時間。此項技術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、溫度及時間之其他範圍係被設想到且落入本揭露之範圍內。

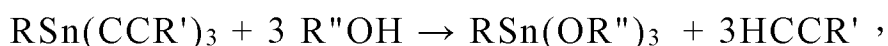
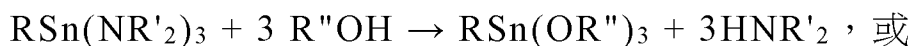
【0045】 由於本文所述反應之放熱性質，改變合成的各種參數，例如反應物之量、反應溫度、試劑添加時間、反應時間等，可能係有益的。此等考量係此項技術中具有通常知識者已知的。用於分析反應並告知從業者合適的製程條件的有用分析技術為反應量熱法。量熱數據可針對給定反應提供有用的熱力學變量。具體而言，可針對期望反應測量與規模相關的變量（例如焓熱），並用於在更大規模下適當地進行反應。以此方式，可針對不同規模的反應適當地控制製程變量。反應量熱數據包括於'316申請案中的一些實例中。於上文給出的指導方針以及下文實例之指導下，此項技術中具有通常知識者將認識到，可針對特定反應調整具體參數以提供期望的結果。基於該等教示，具有通常知識者可對多種產物組成使用常規實驗進行優化。舉例說明的反應產生良好的產率及對產物組成的高專一性。

【0046】 一旦產物形成，可對有機錫三（二烴基胺／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品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去除任何揮發性化合物，包括溶劑。對於具有顯著蒸氣壓的產品，可能較為理想的是藉由真空蒸餾來純化產物，或若需要則藉由旨在獲得高純度的分餾來純化產物。參見克拉克（Clark）等人的公開的美國專利申請案2020/0241413，該申請案標題為「具有低金屬污染及／或顆粒污
第18頁，共36頁(發明說明書)

染的單烷基錫三烷氧化物及／或單烷基錫三胺以及對應的方法（Monoalkyl Tin Trialkoxides and/or Monoalkyl Tin Triamides With Low Metal Contamination and/or Particulate Contamination and Corresponding Methods）」，以引用方式併入本文中。

【0047】產物，無論是否首先純化，也可反應形成衍生物，例如有機錫三烷氧化物，其可藉由上述技術及本領域已知的其他方法進一步純化。在製備三烷氧化物組成物後，若需要，則可進一步純化該組成物。於一些實施態樣中，可使用分餾方法，如Edson等人於美國專利第10,787,466號中所述，該專利標題為「具有低多烷基污染的單烷基錫化合物、其組成物及方法（Monoalkyl tin compounds with low polyalkyl contamination, their compositions and methods）」，以引入方式併入本文。

【0048】於一些實施態樣中，用於可光圖案化的前驅物組成物的可水解配位基為烷氧化物。烷氧化物由於其儲存穩定性、水解敏感性、及相對溫和的水解產物（例如醇）、以及用於氣相沉積的蒸氣壓，而特別適合作為用於溶液加工或氣相加工的氧化氫氧化物塗層加工的可水解配位基。有機錫胺及乙炔化物轉化為有機錫烷氧化物一般可藉由醇解來實現，如以下反應所述：



其中R'及R''相同或不同，一般為≤10個碳原子的烷基。特別合適的R'及R''基團為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基，以及當適用時，它們各自的異構體，例如三級戊基。

【0049】於一些實施態樣中，光敏組成物可稀釋於溶劑中，以製備改進的光阻溶液。合適的溶劑當然必須包括改進的光敏組成物可適當溶解於

其中的溶劑，但是可以根據它們的物理性質來選擇，例如可燃性、黏度、毒性、揮發性等。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）、其混合物等。此項技術中之通常知識者將會理解，沒有明確列出的其他合適的溶劑也是可以預見的。如下所述，改進的光阻溶液可用於形成可輻射圖案化的塗層。

【0050】 於一些實施態樣中，富含重原子的光敏組成物可在溶解於如上所述的合適溶劑中之前被部分或完全水解。在此些水解組成物中，富含重原子的光敏組成物之可水解配位基部分或全部被包含Sn-C鍵、及Sn-O及／或Sn-OH鍵的縮合簇中的O或OH配位基取代。

【0051】 於一些實施態樣中，氬富集的光敏組成物可存在於具有不同R基團的一種或多種其他單烷基錫化合物、及／或其他有機錫組成物的混合溶液中，例如 R_nSnL_{4-n} 及其水解產物，其中n為2、3或4，且R係如上所述。此些混合溶液可被調整以優化各種性能考量，例如溶液穩定性、塗層均勻性及圖案化性能。混合的組成物可藉由混合二種或多種有機錫組成物，如 R_nSnL_{4-n} （其中L為可水解的配位基）來獲得，其中有或沒有溶劑。舉例而言，純 $RSnL_3$ 可與純 $R'SnL_3$ 混合形成混合前驅物。若需要，然後可將混合的組成物稀釋到溶劑中。或者，可將每種單獨的有機錫組成物稀釋到所需的溶劑中，以形成不同的有機錫溶液，然後將各單獨的有機錫溶液混合，以形成混合溶液。一般而言，對於整個混合組成物中的每個單獨的有機錫組分，可水解的配位基可相同或不同。於一些實施態樣中，氬富集的光敏組成物可包含混合溶液的至少1莫耳%的Sn，在進一步的實施態樣中，混合溶

液的至少10莫耳%的Sn，在進一步的實施態樣中混合溶液的至少25莫耳%的Sn，並且在進一步的實施態樣中混合溶液的至少75莫耳%的Sn。在混合溶液之明確範圍內的其他富含重原子的光敏組成物之莫耳%範圍係被設想到且落入本發明的範圍內。在其他實施態樣中，前驅物溶液例如混合物之所有錫化合物皆被氙代，此涉及單一組成物或氙代組分之混合物。

【0052】 氙的自然豐度約為氫的0.016%。因此，氙富集係指大於自然豐度，且該富集可以是大部分氫被氙取代，例如> 99%的氙富集。此外，氙代可以與配位基的所有氫相關（全氙代），或者氙代可以是位點專一性的。雖然高的全氙代富集（> 99%莫耳）對於提高氙代效果可能是理想的，但是對於位點專一性的氙代或較低程度的氙代，可設想到更少量的氙代。一般而言，對於特定的位點或全氙代，氙代的程度至少約為50莫耳%。此項技術中之通常知識者將理解，在處理、加工及儲存期間， ^1H 對 ^2H 的一些交換可能發生，反之亦然，其可能性取決於配位基之組成。舉例而言， RSnL_3 組成物之水解可導致Sn-OD及Sn-OH鍵之形成。出於本揭露之目的，水解產物之氙代是預期的，且落入本揭露之範圍內。

可輻射圖案化塗層

【0053】 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中之通常知識者已知的各種方法來實現。

【0054】 輻射敏感有機錫組成物沉積成輻射可圖案化的塗層一般係藉由水解及縮合製程實現的。舉例而言，可輻射圖案化的有機錫塗層之溶液沉積已經在上文之Meyers的參考文獻中有所闡述。Wu等人也於以引用方式併入本文中標題為「製造EUV可圖案化硬光罩的方法（Methods for Making EUV Patternable Hard Masks）」的已公開PCT專利申請案第WO
第21頁，共 36 頁(發明說明書)

2019/217749號中以及在上文引用的'618專利中闡述了採用基於水解／縮合的反應的氣相沉積技術。在任何情況下，輻射敏感的有機錫組成物可顯著地轉化成有機錫氫氧化氧化物，其中具有與Sn原子連接的Sn-C鍵的輻射敏感的有機配位基結合到Sn-O-Sn與Sn-OH鍵的鬆散締合網絡中。由於摻入了有機配位基，所得塗層可被認為是疏水的。

【0055】 若需要溶液沉積，特別有用的溶液沉積方法為旋塗。旋塗在本技術中是眾所周知的，並且對於半導體製造中的光阻處理特別有用。在典型的旋塗方法中，光阻溶液被送至如矽晶圓之基板的表面，基板被快速旋轉以形成塗層。在旋塗製程期間，有機錫組成物之可水解配位基可與環境的水反應，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。在一些實施態樣中，改進的光阻溶液以500 rpm至3000 rpm的旋轉速度進行旋塗。所用rpm沒有特別的限制，但是通常適合於產生期望的塗層厚度。一般而言，對於給定的光阻溶液，較慢的旋轉速度比較快的旋轉速度產生更大的塗層厚度。此項技術中之通常知識者將理解旋轉速度與塗層厚度之間的關係。

【0056】 塗層厚度也取決於光阻溶液中Sn的濃度。在一些實施態樣中，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。此項技術中之通常知識者將理解其他[Sn]濃度範圍是可以預期的且落入本揭露之範圍內。

【0057】 可輻射圖案化的塗層的厚度可取決於所需的製程。為了用於單圖案化極紫外線微影術，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。在一些實施態樣中，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奈米至50奈米，並且在進一步的

實施態樣中從大約2奈米至25奈米。此項技術中之通常知識者將會理解，其他塗層厚度範圍是可以預期的且落入本揭露之範圍內。

【0058】 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，通常一種或多種含金屬的前驅物與一種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氫氧化物的O及H源。因此，可水解化合物可經由氣相水解直接沉積為相應的烷基錫氧化氫氧化物塗層，其然後可以適當地形成圖案。

【0059】 在CVD方法中，二種或多種反應氣體通常在基板表面附近的室內混合。因此，可以在反應條件中設計足夠的穩定性，以控制不希望的氣相反應及成核。單獨並順序引入反應室的ALD前驅物通常與浸透基板表面的化學吸附的共前驅物或分解產物反應。 R_3SnL_3 前驅物之理想特徵包括，舉例而言，對於在系統中進行氣相傳輸之足夠的揮發性，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過程。

【0060】 藉由氣相沉積技術製備的可輻射圖案化的塗層的塗層厚度通常可以藉由適當選擇反應時間或製程之循環次數來控制。可輻射圖案化的塗層的厚度可取決於所需的製程。對於在單圖案化極紫外線微影術中使用，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。在一些實施態樣中，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奈米至50奈米，並且在進一步的實施態樣中從大約2奈米至25奈米。此項技術中之通常知識者將會理解，其他塗層厚度範圍是可以預期的且落入本揭露的範圍內。

【0061】 基板通常具有可以在其上沉積塗層材料的表面，且它可以包括多個層，其中該表面與最上層相關。基板不受特別限制，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。

【0062】 在輻射可圖案化塗層之沉積及形成之後，在輻射曝光之前可進行進一步的處理。在一些實施態樣中，塗層可以在30°C與300°C之間，在進一步的實施態樣中在50°C與200°C之間，在進一步的實施態樣中在80°C與150°C之間加熱。在一些實施態樣中，加熱可以進行大約10秒至大約10分鐘，在進一步的實施態樣中大約30秒至大約5分鐘，在進一步的實施態樣中大約45秒至大約2分鐘。在上述明確範圍內的其他溫度及加熱持續時間範圍是可以預見及設想到的。

組成物之圖案化：

【0063】 輻射一般可藉由光罩而被引導至經塗覆基板，或者輻射束可被可控地掃描越過基板。一般而言，輻射可包括電磁輻射、電子束(β 輻射)、或其他合適之輻射。一般而言，電磁輻射可具有期望波長或波長範圍，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一般取決於輻射波長，並且較高解析度之圖案一般可用較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之圖案。

【0064】 根據以引用方式併入本文中的國際標準ISO 21348(2007)，紫外光在長於或等於100奈米且短於400奈米之波長之間延伸。氟化氬雷射器可用作248奈米紫外光之來源。根據接受之標準，紫外範圍可以幾種方式細分，例如長於或等於10奈米至短於121奈米之極紫外線(EUV)、及長於或等於122奈米至短於200奈米之遠紫外線(far ultraviolet; FUV)。來自

第24頁，共 36 頁(發明說明書)

氟化氫雷射器之193奈米線可於FUV中用作輻射源。13.5奈米之EUV光已被用於微影，且此光係由使用高能雷射或放電脈衝激發之Xe或Sn電漿源產生。軟X射線可被定義為長於或等於0.1奈米至短於10奈米。

【0065】 電磁輻射之量可藉由積分通量或劑量來表徵，積分通量或劑量是由曝光時間內的積分輻射通量獲得的。在一些實施態樣中，合適的輻射積分通量可為約1 mJ/cm²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/cm²的劑量下進行，或者用在30 kV下劑量等於或不超過約2 mJ/cm²的電子束進行。此項技術中之通常知識者將會認識到，在上述明確範圍內的其他輻射積分通量範圍是可以預期的且落入本揭露之範圍內。

【0066】 在暴露於諸如紫外線（UV）、極紫外線（EUV）、及電子束之輻射、以及隨後的加工過程中，Sn-C及／或Sn-羧酸鹽鍵斷裂，從而產生更加縮合及親水的氧化氫氧化物網絡。隨著曝光區域中有機配位基之相對濃度降低，曝光區域之極性增加，且曝光區域之親水性增加。

【0067】 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鍵實質上保持不變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熱處理的實施態樣，後輻照熱處理可於約45°C至約250°C、於另外之實施態樣中約50°C至約190°C、且於進一步之實施態樣中約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約0.5分鐘至約30分鐘，且於另外之實施態樣中約0.75分鐘至約10分鐘。此項技術中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之其他後輻照加熱溫度及時間範圍係被設想到且落入本揭露之範

圍內。材料性質之此種高的對比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的線，如在以下節段中所述。

【0068】 對於負型成像，顯影劑可為有機溶劑，例如用於形成前驅物溶液之溶劑。一般而言，顯影劑之選擇可受被輻照及未輻照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、苯甲醚）、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約8秒至約15分鐘，且於另外之實施態樣中約10秒至約10分鐘。此項技術中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之其他範圍係被設想到且落入本揭露之範圍內。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額外組成物。合適之添加劑可包括例如黏度調節劑、溶解助劑、或其他處理助劑。若存在視需要之添加劑，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不超過約5重量%之添加劑。此項技術中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之其他添加劑濃度範圍係被設想到且落入本揭露之範圍內。在 Jiang 等人的公開的美國專利申請案 2020/0326627 中進一步闡述了顯影劑混合物及添加劑，該專利申請案標題為「有機金屬光阻顯影劑組成物及處理方法（Organometallic Photoresist Developer Compositions and Processing Methods）」，以引入方式併入本文中。

【0069】 對於其中塗層具有較低顯影速率之較弱顯影劑，例如稀釋有機顯影劑或組合物，可使用較高溫度顯影製程來增加製程速率。對於更強顯影劑，顯影製程之溫度可更低，以降低速率及／或控制顯影之動力學。

一般而言，顯影之溫度可在與溶劑揮發性一致之適當值之間調節。此外，於顯影期間，顯影劑-塗層界面附近的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。舉例而言，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，可使用藥板方法，該藥板方法涉及以穩定型式（stationary format）將顯影劑傾倒於塗層材料上。若期望，則可使用旋轉沖洗及／或乾燥來完成顯影製程。合適之沖洗溶液包括，舉例而言，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，塗層材料作為圖案設置於基板上。

【0070】 於一些實施態樣中，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等人於PCT專利申請案WO 2020/264158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）」，以引用方式併入本文中。對於有機錫光阻塗層，乾顯影可藉由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、浮渣減少，以及對顯影組成物（即電漿及／或蝕刻氣體）的精細控制。

【0071】 在顯影步驟完成後，可對塗層材料進行熱處理，以進一步縮合材料，並進一步脫水、緻密化、或自材料中去除殘留的顯影劑。對於氧化物塗層材料被併入到最終元件中的實施態樣而言，此種熱處理可能是特別理想的，儘管對於塗層材料被用作光阻並最終被去除的一些實施態樣而言，若期望塗層材料之穩定以促進進一步的圖案化，則可能期望進行熱處理。特別地，圖案化塗層材料之烘烤可在圖案化塗層材料表現出期望的蝕刻選擇性程度的條件下進行。於一些實施態樣中，圖案化塗層材料可被加

熱至約100°C至約600°C，於進一步之實施態樣中約175°C至約500°C，且於另外之實施態樣中約200°C至約400°C之溫度。加熱可進行至少約1分鐘，於其他實施態樣中約2分鐘至約1小時，於進一步之實施態樣中約2.5分鐘至約25分鐘。加熱可於空氣、真空、或惰性氣體環境（例如Ar或N₂）中進行。此項技術中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之用於熱處理之其他溫度及時間範圍係被設想到且落入本揭露之範圍內。同樣地，包括毯式紫外曝光或曝光於例如O₂之氧化電漿的非熱處理亦可用於類似目的。

【0072】 於一些實施態樣中，相鄰結構之相鄰線性段可具有不超過約60奈米（30奈米半節距）的平均節距（半節距），於一些實施態樣中不超過約50奈米（25奈米半節距），並且在進一步的實施態樣中不超過約34奈米（17奈米半節距）。可藉由設計來評估節距，並用掃描式電子顯微術（scanning electron microscopy；SEM）來確認，例如用自上而下的影像。如本文所用，節距係指重複結構元件的空間週期或中心到中心的距離，且如本技術中通常使用的，半節距為節距的一半。圖案之特徵尺寸也可相對於特徵之平均寬度來闡述，該特徵之平均寬度通常遠離拐角等來評估。此外，特徵可指材料元素之間の間隙及／或至材料元素の間隙。於一些實施態樣中，平均寬度可不超過約25奈米，在進一步的實施態樣中不超過約20奈米，以及在另外的實施態樣中不超過約15奈米。此項技術中之通常知識者將認識到，在上述明確範圍內之其他間距及平均寬度範圍係可設想到且落入本揭露之範圍內。

【0073】 於一些實施態樣中，平均線寬粗糙度可不超過約5.5奈米，於一些實施態樣中不超過約5奈米，於進一步的實施態樣中不超過約4.5奈米。藉由分析自上而下的SEM影像來評估線寬粗糙度，以獲得偏離平均線寬的3 σ 偏差。平均值包含高頻及低頻粗糙度，即分別為短相關長度（short

correlation length) 及長相關長度。有機光阻之線寬粗糙度主要藉由長相關長度表徵，而本發明的有機金屬塗層材料表現出顯著更短的相關長度。在圖案轉移製程中，短相關粗糙度可於蝕刻製程中被平滑，產生更高保真度的圖案。此項技術中之通常知識者將認識到，在上文明確範圍內的其他線寬粗糙度範圍係被設想到且落入本揭露之範圍內，如Kocsis等人的公開的美國專利申請案2020/0124970中所述，該專利申請案標題為「圖案化的有機金屬光阻及圖案化方法 (Patterned Organometallic Photoresists and Methods of Patterning)」，此引入方式併入本文中。

實施例

實施例1：藉由氧化錫烷基化 (oxidative stannylation) 製備九氘代三級丁基錫三 (三級丁氧化物)：

【0074】 此實施例說明使用氧化錫烷基化反應引入氘代配位基作為烷基鹵化物來合成氘代單烷基錫三烷氧化物。

【0075】 將正丁基鋰 (1.03毫升, 2.53毫莫耳, 2.45莫耳, 在己烷中) 加入到二乙胺 (0.262克, 2.53毫莫耳) 在二乙醚 (4毫升) 中之冷溶液 (-50°C) 中。幾分鐘後, 加入氯化錫(II) (0.160克, 0.845毫莫耳) 與三級丁氧化鉀 (0.095克, 0.845毫莫耳) 在THF (4毫升) 中之漿液。將內容物加溫至0°C並攪拌2小時。將燒瓶重新冷卻至-50°C, 並滴加九氘代三級丁基碘的THF溶液。攪拌16小時後, 加入三級丁醇 (3.1當量)。在0.25小時後, 真空去除溶劑並加入戊烷。藉由過濾去除鹽, 並在真空下去除戊烷, 以得到作為無色液體的九氘代三級丁基錫三 (三級丁氧化物)。藉由分餾進一步純化該化合物, 收集C₆D₆中的d₉-tBuSn(O-t-Bu)₃之²H、¹³C、及¹¹⁹Sn的NMR譜, 並分別顯示於第1A圖、第1B圖、及第1C圖中。

實施例2：藉由格氏反應製備九氘代三級丁基錫三 (三級丁氧化物)：

第29頁, 共 36 頁(發明說明書)

【0076】 第1部分 d9-t-BuSn(NMe₂)₃之合成 在填充氬的手套箱中，向5公升三頸圓底燒瓶中裝入Sn(NMe₂)₄ (827.5克，2805毫莫耳，西格瑪公司 (Sigma))。向燒瓶中加入無水乙醚 (2000毫升)。將一定量的氬代t-BuMgCl (1500毫升，2.06 M (新鮮滴定)，3090毫莫耳) 加入另外的2公升雙頸圓底燒瓶中。將燒瓶停止並連接到史蘭克 (Schlenk) 線上。將Sn(NMe₂)₄溶液轉移到5公升夾套反應器中，並以240 RPM攪拌。使用自動注射泵以50 毫升 分鐘⁻¹的速度將氬代t-BuMgCl溶液輸送到5公升夾套反應器中。夾套反應器中的混合物之溫度保持在20°C。添加完d9-t-BuMgCl溶液後，將反應攪拌整夜。

【0077】 將所得混合物經由10公升過濾反應器轉移到裝有攪拌棒的5公升三頸圓底燒瓶中。用戊烷 (2×1公升) 沖洗5公升夾套反應器及過濾反應器中之固體。將洗滌液收集於裝有攪拌棒的5公升三頸圓底燒瓶中，並在真空下去除揮發物。去除揮發物後，觀察到對應於粗產物的淺黃色油狀懸浮液。將燒瓶放入手套箱中，並透過粗孔燒結漏斗過濾粗產物。將濾液轉移到配有攪拌棒的2公升二頸圓底燒瓶中，將其塞住並轉移到史蘭克線中。藉由短程真空蒸餾將粗產物純化到1公升接收燒瓶 (500毫托，65°C至75°C) 中，以得到323克至604克、37%至70%的無色油，鑒定為d9-t-BuSn(NMe₂)₃。

【0078】 第2部分 自d9-t-BuSn(NMe₂)₃合成d9-t-BuSn(O-t-Bu) 在手套箱中，將約500毫升戊烷及來自第1部分的d9-t-BuSn(NMe₂)₃ (329.4克，1.07莫耳) 裝入2公升二頸RBF中。將燒瓶在天平上稱重，經由注射器將三 (2-胺基乙基) 胺 (3.91克，26.7毫莫耳) 直接加入到反應混合物中。加入磁力攪拌棒，然後將反應密封並送至史蘭克線。燒瓶在乾冰/異丙醇浴中冷卻。單獨地，在1公升史蘭克燒瓶中裝入三級丁醇 (292.2克，3.315莫耳) 及少量戊烷，然後連接到史蘭克線上。經由套管將史蘭克燒瓶中之

醇／戊烷溶液轉移到反應燒瓶中，該反應燒瓶的出口吹掃至礦物油鼓泡器，該鼓泡器與用於脫氣的 NMe_2H 的酸捕集溶液在線連接。在完全加入醇後，使反應達到室溫並攪拌1小時。反應1小時後，在真空下去除溶劑，將產物真空蒸餾（ 95°C 至 97°C ，500毫托），以得到435克（93%）無色油狀物。

實施例3：製備三氘代甲基錫三（苯基乙炔化物）及三氘代甲基錫三（三級戊氧化物）：

【0079】 該實施例說明氘代錫三（苯基乙炔化物）及相應的三烷氧化物之合成。

【0080】 將正丁基鋰（300毫莫耳／1.6 M於己烷中）加入到二乙胺（350毫莫耳）在二乙醚（500毫升）中之冷溶液（ -78°C ）中。幾分鐘後，滴加氯化錫(II)（100毫莫耳，在100毫升四氫呋喃中）。將內容物加溫至室溫並攪拌2小時。將燒瓶重新冷卻至 -78°C ，並加入三氘代碘甲烷（120毫莫耳）。使所得反應混合物在16小時內升溫至室溫，此時在真空下去除溶劑。將內容物重新溶解在二乙醚中，並用矽膠塞過濾。然後去除揮發物，以得到粗產物（低熔點固體） $\text{d}_3\text{-MeSn}(\text{CCPh})_3$ 。收集 C_6D_6 中產物之 ^2H 及 ^{119}Sn 的NMR譜，該等譜分別顯示於第2A圖及第2B圖中。

【0081】 將粗產物 $\text{d}_3\text{-MeSn}(\text{CCPh})_3$ 溶解於2-甲基-2-丁醇（100毫升）中並加熱一周，同時藉由NMR監測等分試樣。揮發物被去除，發現轉化不完全，因此將其再用2-甲基-2-丁醇（100毫升）處理一周。去除揮發物，仍然發現轉化不完全，因此將其再用2-甲基-2-丁醇（300毫升）處理一周。去除揮發物後，分餾 $\text{d}_3\text{-Me Sn}$ （三級戊氧化物） $_3$ 產物，以得到澄清的油。收集產物在 C_6D_6 中之 ^{119}Sn 及 ^1H 的NMR，譜分別顯示於第3A圖及第3B圖中。

實施例4：九氘代三級丁基錫三（三級丁氧化物）之EUV圖案化：

【0082】 將根據實施例1製備的九氘代三級丁基錫三(三級丁氧化物)材料溶解在適量的4-甲基-2-戊醇中，以形成0.05 M [Sn]溶液。如下所述，藉由旋塗進行後續沉積。

【0083】 一系列薄膜以 23.4 ± 0.8 奈米的薄膜厚度沉積在SOG塗覆的矽晶圓上。薄膜用NXE3400C EUV掃描儀曝光，該掃描儀使用設計用於印刷16P32(16奈米線寬，32奈米節距)圖案的光罩。曝光的薄膜在不同的溫度下烘烤，然後用PGME + 5%乙酸顯影劑顯影。顯影後，將薄膜在250°C下烘烤60秒以消除顯影劑殘留物。

【0084】 將所得之圖案在Hitachi CG5000 CD-SEM(臨界尺寸掃描式電子顯微鏡)上成像，束電壓為800 V，束電流為8.0 pA。第4圖顯示選定的影像，並總結每個圖案的劑量(mJ/cm^2)、線寬(CD，奈米)及線寬粗糙度(LWR，奈米)。每張影像頂部的說明文字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。

實施例5：氘代化合物之比較

【0085】 該實施例比較根據實施例1及實施例2製備的氘代化合物。

【0086】 **第1部分 FTIR分析：**將根據實施例1製備的九氘代三級丁基錫三(三級丁氧化物)材料(「D1」)溶解在適量的4-甲基-2-戊醇中，以形成0.05 M [Sn]溶液。隨後藉由旋塗進行沉積，以在SOG塗覆的矽晶圓上形成一組薄膜(「F1」)。沉積薄膜以得到約28奈米的預烘烤薄膜厚度。將根據實施例2製備的九氘代三級丁基錫三(三級丁氧化物)材料(「D2」)也溶解在適量的4-甲基-2-戊醇中，以形成0.05 M [Sn]溶液，將其旋塗以在SOG塗覆的矽晶圓上形成第二組薄膜(「F2」)。該些薄膜係在與薄膜F1相同的條件下沉積，以產生約28奈米的薄膜厚度。來自F1及F2的成對薄膜

樣品經受選定的加熱條件。據信塗層之形成導致可水解配位基實質上完全水解及去除，因此它們對進一步分析沒有貢獻。

【0087】 在選定的加熱條件完成後，用FTIR分析每個薄膜。第5圖按照加熱條件比較薄膜樣品F1及F2之堆積FTIR譜：(A)不烘烤，(B) 50°C烘烤，(C) 100°C烘烤，(D) 150°C烘烤，(E) 180°C烘烤，(F) 200°C烘烤，及(G) 240°C烘烤。每次烘烤持續120秒。C-H拉伸頻率、CO₂吸收頻率、及C-D拉伸頻率分別由框110、框112、及框114表示。由於FTIR量測係在環境大氣中進行的，CO₂吸收區域通常不明確，且在分析過程中被忽略。

【0088】 參考(A)譜，來自F1的薄膜樣品顯示C-H吸收峰，而來自F2的薄膜樣品沒有。來自F1及F2的薄膜樣品顯示出相似的C-D吸收峰。結果表示在D1材料中存在非氬代化合物。非氬代化合物為不存在於D2材料中的雜質，因此表示藉由格氏合成製備的材料之純度比藉由氧化錫烷基化合物製備的材料在有機化合物方面具有更高的純度。氬代材料提供產品與雜質之間之提高的對比的分析優勢。參考(B)譜至(G)譜，來自F1的薄膜樣品在50°C加熱後顯示出較不強烈的C-H吸收峰，而在100°C及更高溫度下加熱的薄膜不存在該峰。此結果表示雜質為在高溫下降解的聚合化合物。

【0089】 第2部分 經由EUV曝光的溶解度對比：如第1部分所述，將薄膜沉積於矽晶圓上。製備D1、D2及非氬代三級丁基錫三(三級丁氧化物) (「P1」) 之前驅物溶液，其濃度分別適於沉積D1、D2及P2之薄膜，每個薄膜厚度約為20奈米。非氬代組成物如上述'781申請案之實施例5所述製備，用三級丁醇代替三級戊醇。對於第6圖所示的對比曲線，薄膜厚度在18.3奈米與18.5奈米之間。

【0090】 薄膜於勞倫斯柏克萊國家實驗室（Lawrence Berkeley National Laboratory）在EUV直接對比工具（EUV Direct Contrast Tool）上曝光。曝光前，將薄膜在100°C下烘烤2分鐘。將直徑約500微米的50個圓形曝光區域之線性陣列隨著增加之EUV曝光劑量投射到晶圓上。曝光後，將薄膜在180°C下烘烤1分鐘，然後用PGMEA中的5體積%乙酸溶液顯影。用J. A. Woollam M-2000光譜橢偏儀評估每個暴露盤之厚度。每個盤之厚度作為EUV劑量的函數繪製在第6圖中。對比曲線120、124及128分別對應於P1、D1及D2之薄膜。在未曝光及低劑量區域，薄膜厚度為約8.6奈米至8.8奈米，此對應於SOG塗層之厚度。曲線上升到18.3奈米到18.5奈米之範圍的最大厚度。對比曲線120（材料P1）及對比曲線128（材料D2）之最大厚度幾乎相同，對比曲線128（材料D1）顯示出稍低的最大厚度。表1總結每種材料的製程條件、顯影劑組成及所得結果（ D_o 、 D_g 及對比）。

表 1

材料/ 曲線	烘烤 (°C /分鐘)	顯影劑	D_g	D_o	對比值
P1/120	100 / 2	PGMEA 中之 5%乙酸	15.9	11.3	6.7
D1/124	100 / 2	PGMEA 中之 5%乙酸	22.6	13.6	4.6
D2/128	100 / 2	PGMEA 中之 5%乙酸	21.1	14.1	5.7

【0091】 結果顯示，氘代材料D1及D2與非氘代材料具有不同的輻射敏感性。D1及D2之劑量對凝膠(dose-to-gel)較P1之劑量對凝膠約高50%。在同等處理條件下，此種較慢的反應是重原子的預期結果。然而，相較於P1，D1及D2表現出相似的溶解度對比。材料性能的此種高對比有利於在圖案中形成具有光滑邊緣的高解析度線，如實施例4所示。比較此二種氘代材料，D2顯示出較D1略低的劑量對凝膠，以及較D1更好的溶解度對比。結果表示，氘代材料之輻射敏感性與第1部分的FTIR分析中鑒定及闡述的雜質之存在相關，因此係取決於合成路線，其中提供具有較低 D_g 之材料的格氏方法提高了EUV對比。第1部分的結果表示，D2的對比提高與雜質減少有關。

【0092】 該實施例展示氘代有機錫材料與非氘代有機錫材料之間的差異。氘代有機錫材料較非氘代有機錫材料具有分析優勢，可用於定製圖案化性能。

其他發明概念：

【0093】 A. 一種合成單有機錫三烷氧化物、單有機錫三乙炔化物或單有機錫三羧酸鹽的方法，該方法包括在包含有機溶劑的溶液中使格氏烷基化劑 $RMgX$ 與 SnL_4 反應，其中R為具有1至31個碳原子的烴基，其中X為鹵素，以及其中R'為具有1至10個碳原子的烴基，L為 $R'COO$ 、 CCR' 或 OR' ，其中R'具有1至10個碳原子及視需要的雜原子。

【0094】 A1. 如項A所述之方法，其中R包含至少一個氘原子。

【0095】 A2. 如項A所述之方法，其中R包含至少一個氫原子被氘取代的烷基、環烷基、烯基、炔基、或芳基。

【0096】 A3. 如項A所述之方法，其中R為全氘代的。

【0097】 A4. 如項A所述之方法，其中R在二級碳或三級碳上與錫鍵結。

【0098】 A5. 如項A所述之方法，其中R包含氰基、硫基、醚基、酮基、酯基、鹵代基團、或其組合。

【0099】 A6. 如項A所述之方法，其中R'為甲基或乙基。

【0100】 A7. 如項A所述之方法，其中RMgX與Sn(L)₄之莫耳比約為1：1。

【0101】 本申請案主張於2021年6月28日提出申請的Jilek等人之標題為「氘代有機錫化合物 (Deuterated Organotin Compounds)」的共同待決的美國臨時專利申請案63/215,720，該申請案以引用方式併入本文中。

【0102】 上述實施態樣旨在為說明性而非限制性。其他實施態樣係落入申請專利範圍內。此外，儘管已經參考特定實施態樣闡述本發明，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。上述任何以引用方式併入之文獻皆受限制，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、或其組合的實施態樣；以及實質上由此等特定組件、成分或其他分區、或其組合組成且可包含不改變標的基本性質之額外特徵的實施態樣，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】 一種有機錫化合物，其係由式 $R\text{Sn}L_3$ 表示，其中R為氘代烴基，以及L為可水解的配位基。

【請求項2】 如請求項1所述之有機錫化合物，其中R包含至少一個氘原子被氘取代的烷基、環烷基、烯基、炔基、或芳基。

【請求項3】 如請求項1所述之有機錫化合物，其中R包含全氘代基團，該全氘代基團包含全氘代的烷基、環烷基、烯基、炔基、或芳基。

【請求項4】 如請求項1所述之有機錫化合物，其中R包含支鏈烷基。

【請求項5】 如請求項1所述之有機錫化合物，其中R包含氰基、硫基、醚基、酮基、酯基、鹵代基團、或其組合。

【請求項6】 如請求項1所述之有機錫化合物，其中R為 $(\text{CD}_3)_3\text{C}-$ 。

【請求項7】 如請求項1所述之有機錫化合物，其中R為 CD_3- 。

【請求項8】 如請求項1所述之有機錫化合物，其中R為 $(\text{CD}_3)_2\text{CD}-$ 。

【請求項9】 如請求項1所述之有機錫化合物，其中L包含 $-\text{NR}'_2$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{R}'\text{COO}-$ 、 $-\text{CC}(\text{R}')$ 、 $-\text{CC}(\text{SiR}'_3)$ ，其中R'為具有不超過30個碳原子的烴基。

【請求項10】 如請求項1所述之有機錫化合物，其中L包含 $-\text{NMe}_2$ 、 $-\text{NEt}_2$ 、 $-\text{OiPr}$ 、 $-\text{OtBu}$ 、 $-\text{OtAmyl}$ 、 $-\text{CC}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ 、 $-\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、或其組合。

【請求項11】 如請求項1所述之有機錫化合物，其中該有機錫化合物為全氘代的。

【請求項12】 如請求項1所述之有機錫化合物，其中該有機錫化合物包含九氘代三級丁基錫 三（三級丁氧化物）（nonadeutero-tert-butyltin tris(tert-butoxide)）、三氘代甲基錫 三(苯基乙炔化物)（trideuteromethyltin

tris(phenylacetylde))、或三氘代甲基錫 三 (三級戊氧化物) (trideuteromethyltin tris(tert-pentoxide))。

【請求項13】 一種前驅物溶液，其包含有機溶劑及如請求項1所述之有機錫化合物。

【請求項14】 如請求項13所述之前驅物溶液，更包含一種或多種具有式 R_nSnX_{4-n} 的有機錫組成物，其中 n 為2、3或4， R 為烴基， X 為可水解的配位基。

【請求項15】 如請求項13所述之前驅物溶液，其中該有機溶劑包括醇、芳烴、脂族烴、酯、醚、酮、或其組合，且其中該溶液具有一基於錫濃度為約0.005 M至約1.4 M之濃度。

【請求項16】 如請求項13所述之前驅物溶液，其中該有機溶劑包含4-甲基-2-戊醇。

【請求項17】 一種合成氘代有機錫組成物的方法，該方法包含：

使一級鹵代烴基化合物 ($R-X$ ，其中 X 為鹵原子) 與包含締合有金屬陽離子 M 的 SnL_3 部分的有機金屬組成物反應，其中 M 為鹼金屬、鹼土金屬、及/或假鹼土金屬 (pseudo-alkaline earth metal) (Zn 、 Cd 或 Hg)，以及 L 為產生鹼金屬錫三胺化合物的胺配位基或產生鹼金屬錫三乙炔化物的乙炔化物配位基，從而相應地形成單烴基錫三胺 ($RSn(NR'_2)_3$) 或單烴基錫三乙炔化物 ($RSn(C\equiv CR^s)_3$)，其中單烴基配位基 (R) 為具有1至31個碳原子以及視需要之不飽和碳-碳鍵、視需要之芳族基團、及視需要之雜原子的氘代烴基， R^s 為 SiR''_3 或 R' ，該三個 R'' 獨立為 H 或 R' ，且 R' 獨立為具有1至

31個碳原子以及視需要之不飽和碳-碳鍵、視需要之芳族基團、及視需要之雜原子的烴基，從而形成鹼金屬錫組成物。

【請求項18】 如請求項17所述之方法，其中該包含締合有金屬陽離子M的 SnL_3 部分的有機金屬組成物係藉由包含以下步驟的方法合成：

使 $\text{M}'\text{L}$ 、鹵化錫(II) (SnX_2 , $\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I 、或其混合物)及視需要的 $\text{M}''\text{OR}^0$ 於有機溶劑中反應，其中 M' 為 Li 、 Na 、 K 、 Cs 、或其組合， M'' 為 Na 、 K 、 Cs 、或其組合， L 為二烷基胺 ($-\text{NR}'_2$) 或乙炔化物 ($-\text{C}\equiv\text{CL}^s$)，從而形成具有締合有金屬陽離子M的 SnL_3 部分的相應有機金屬組成物，該相應有機金屬組成物為錫三胺 ($\text{MSn}(\text{NR}'_2)_3$) 或錫三乙炔化物 ($\text{MSn}(\text{C}\equiv\text{CL}^s)_3$)，其中若 M'' 存在則M為 M'' ，或若 M'' 不存在則M為 M' ， L^s 為 SiR''_3 或 R' ，該三個 R'' 獨立為 H 或 R' ， R^0 及 R' 獨立為具有1至31個碳原子以及視需要之不飽和碳-碳鍵、視需要之芳族基團、及視需要之雜原子的烴基，從而形成鹼金屬錫組成物。

【請求項19】 如請求項18所述之方法，其中 ML 藉由包含以下步驟的方法合成：

使單烷基鹼金屬與二烴基胺 (HNR'_2) 或烴基乙炔化物 ($\text{HC}\equiv\text{CL}^s$) 反應。

【請求項20】 如請求項17所述之方法，其中該包含締合有金屬陽離子M的 SnL_3 部分的有機金屬組成物係不經純化而使用。

【請求項21】 如請求項17所述之方法，其中 R-X 與該包含締合有金屬陽離子M的 SnL_3 部分的有機金屬組成物反應係包括在約 -78.5°C 至約 10°C 的溫度下反應。

【請求項22】 如請求項17所述之方法，其中 $M=Li$ ，且其中該一級鹵代烴基化合物與該包含締合有金屬陽離子 M 的 SnL_3 部分的有機金屬組成物係以約1：1至約3：1的莫耳比提供。

【請求項23】 如請求項17所述之方法，更包括使該氘代有機錫組成物與醇反應形成氘代單烴基錫三烷氧化物。

【請求項24】 如請求項23所述之方法，其中該氘代有機錫組成物在與該醇反應前不進行純化。

【請求項25】 如請求項17所述之方法，其中 R 為全氘代的。

【請求項26】 如請求項25所述之方法，其中 R 包含至少一個氫原子被氘取代的烷基、環烷基、烯基、炔基、或芳基。

【請求項27】 如請求項25所述之方法，其中 R 包含支鏈烷基。

【請求項28】 如請求項25所述之方法，其中 R 包含氰基、硫基、醚基、酮基、酯基、鹵代基團、或其組合。

【請求項29】 一種合成氘代單有機錫三胺化合物的方法，該方法包含使格氏烷基化劑（Grignard alkylating agent） $RMgX$ 與 $Sn(NR'_2)_4$ 在含有有機溶劑的溶液中反應，其中 R 為具有1至31個碳原子及至少一個氘原子的烴基，其中 X 為鹵素，且其中 R' 為具有1至10個碳原子的烴基。

【請求項30】 如請求項29所述之方法，其中 R 包含至少一個氫原子被氘取代的烷基、環烷基、烯基、炔基、或芳基。

【請求項31】 如請求項29所述之方法，其中 R 為全氘代的。

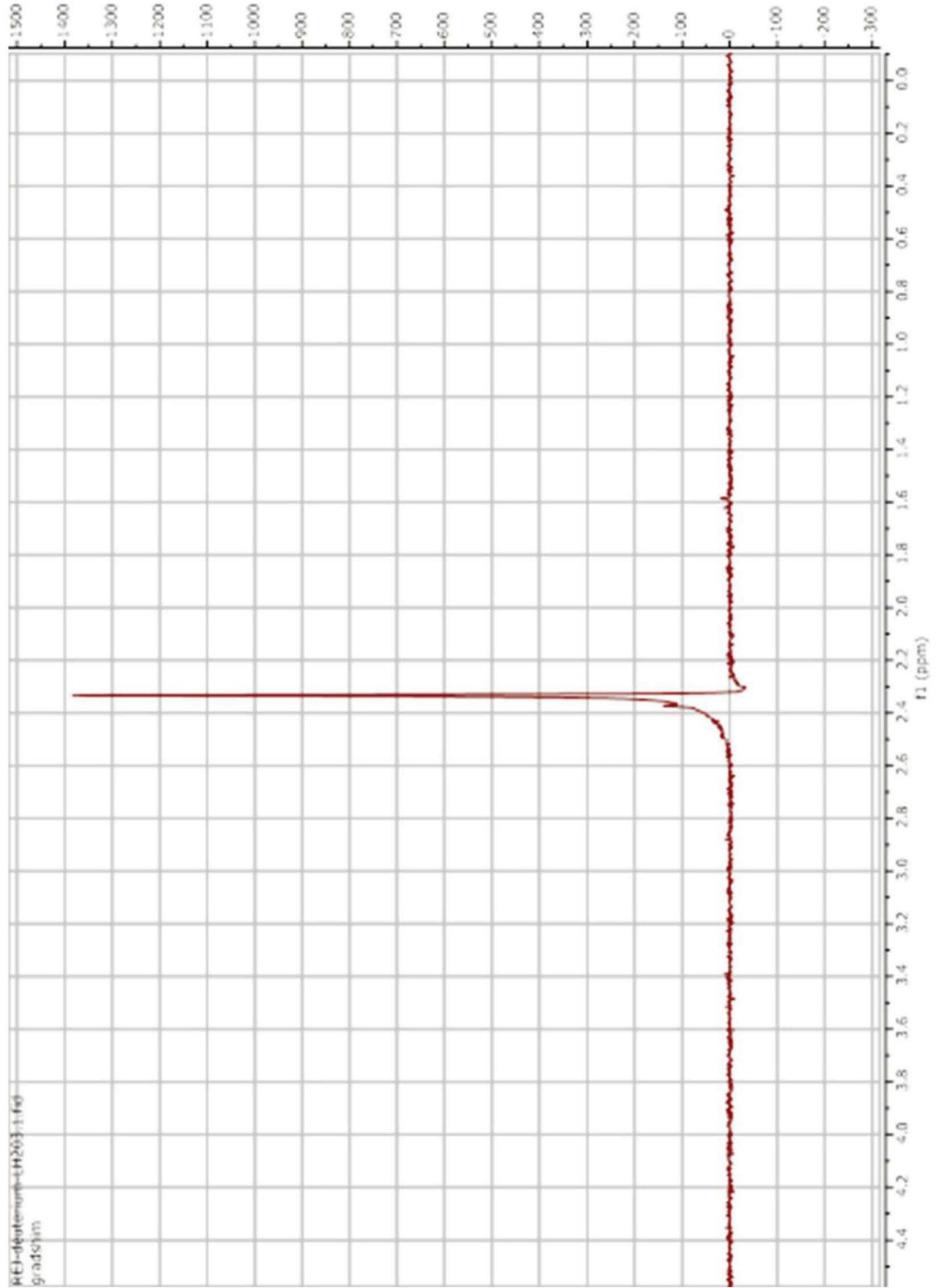
【請求項32】 如請求項29所述之方法，其中 R 包含支鏈烷基。

【請求項33】 如請求項29所述之方法，其中R包含氰基、硫基、醚基、酮基、酯基、鹵代基團、或其組合。

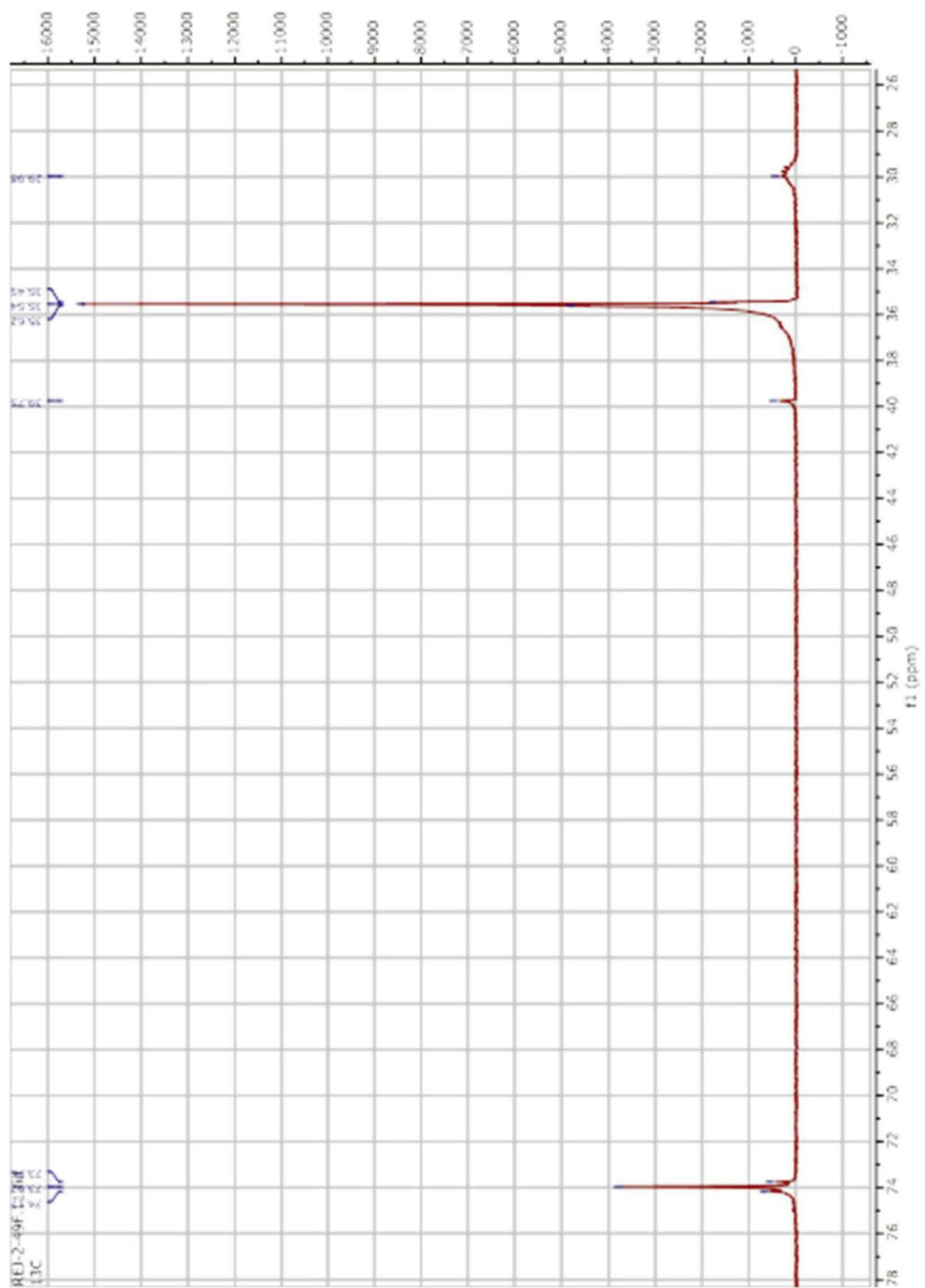
【請求項34】 如請求項29所述之方法，其中R'為甲基或乙基。

【請求項35】 如請求項29所述之方法，其中RMgX與Sn(NR'₂)₄之莫耳比約為1：1。

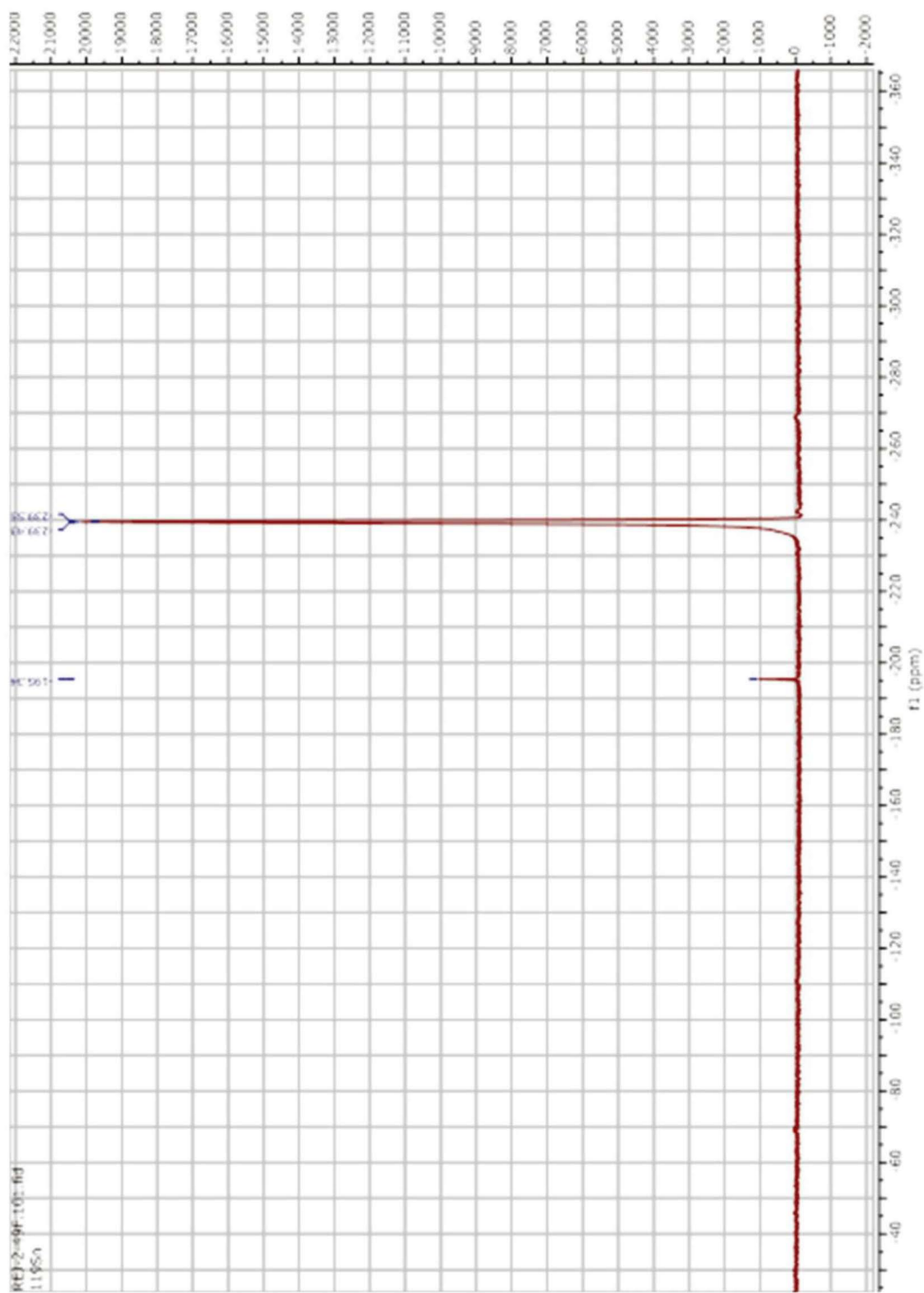
【發明圖式】



第1A圖



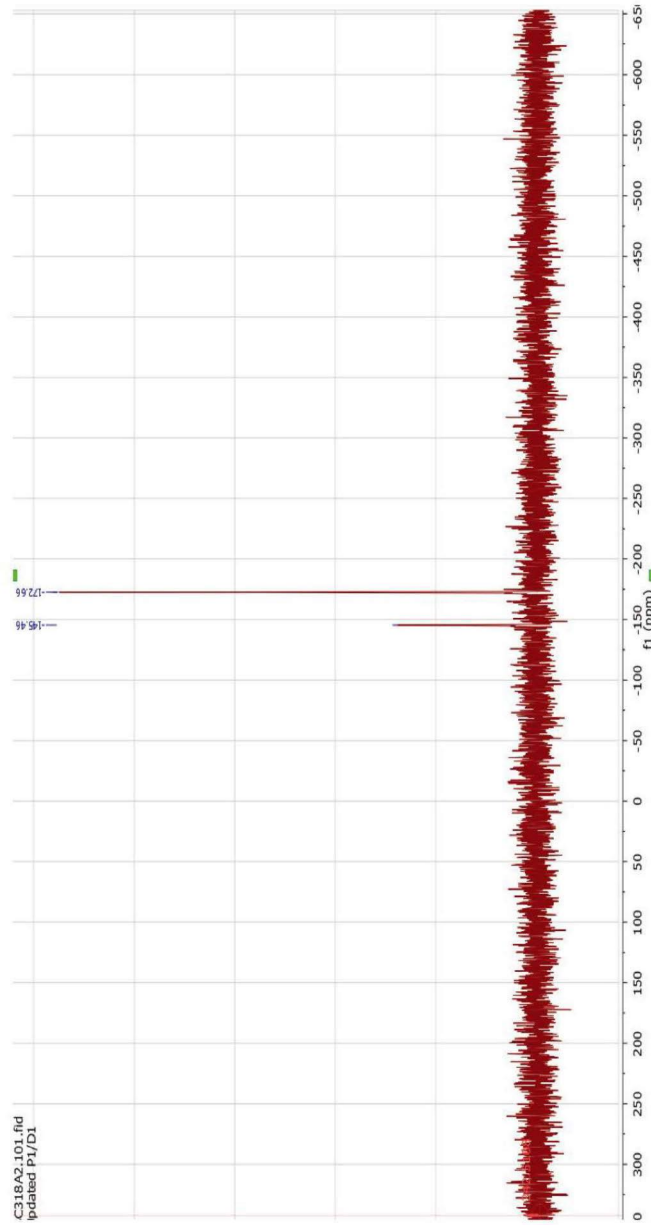
第1B圖



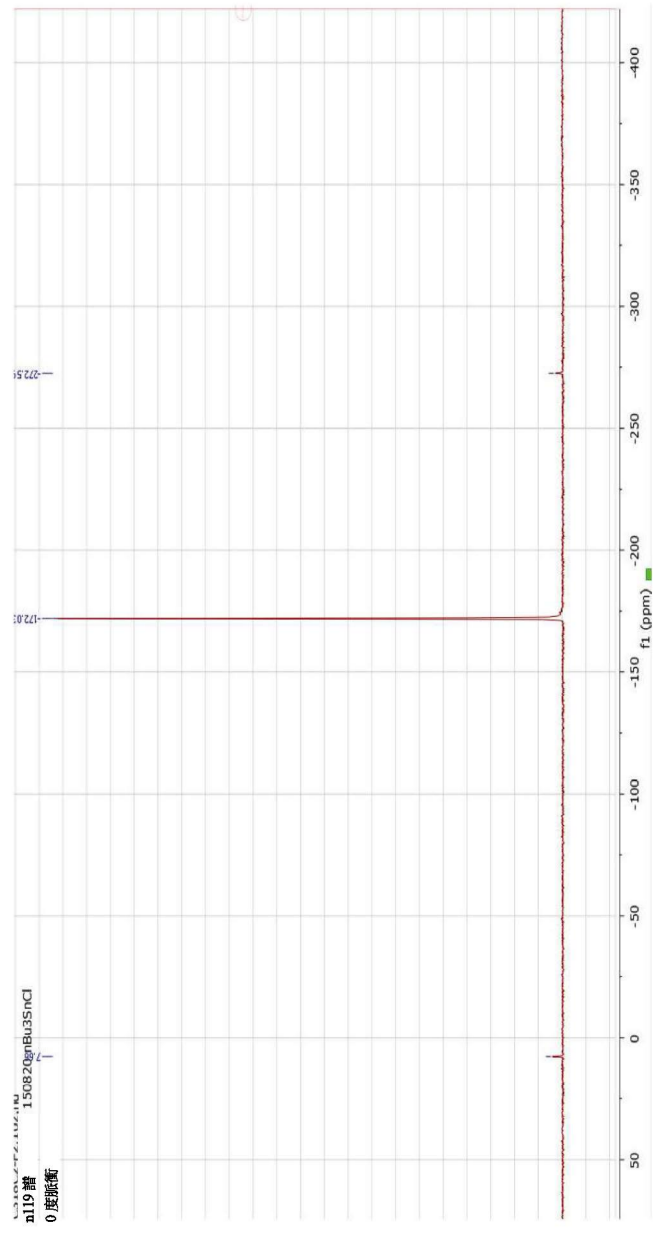
第1C圖



第 2A 圖



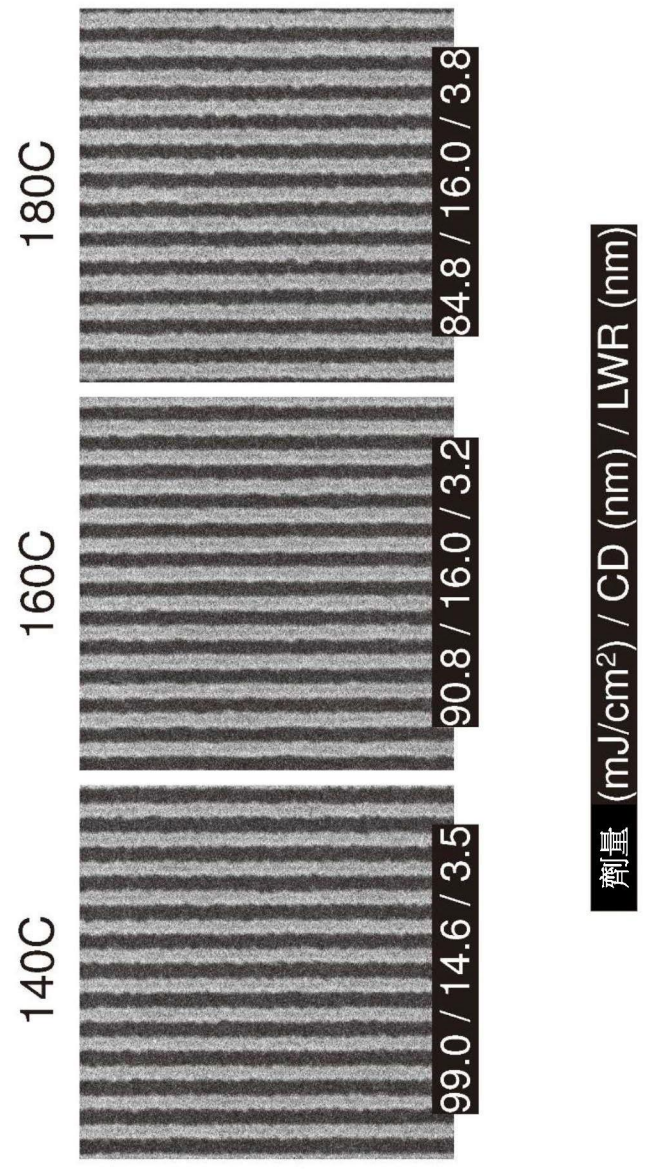
第2B圖



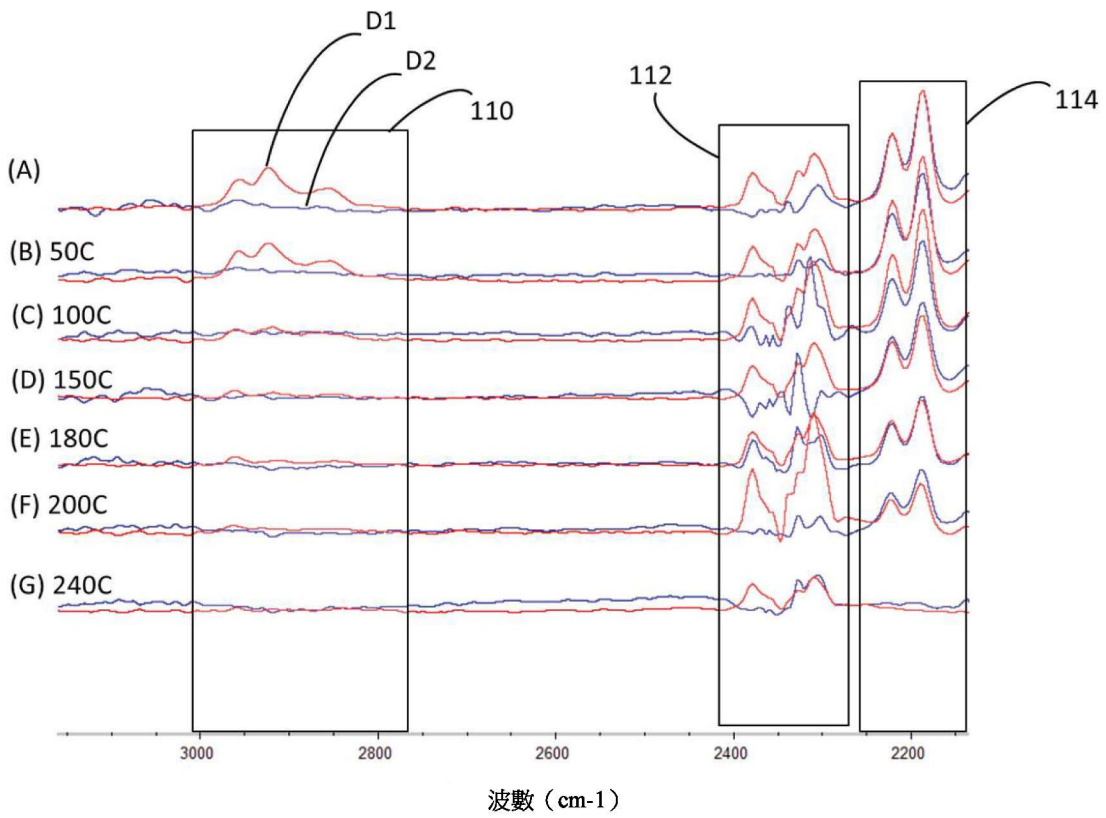
第3A圖



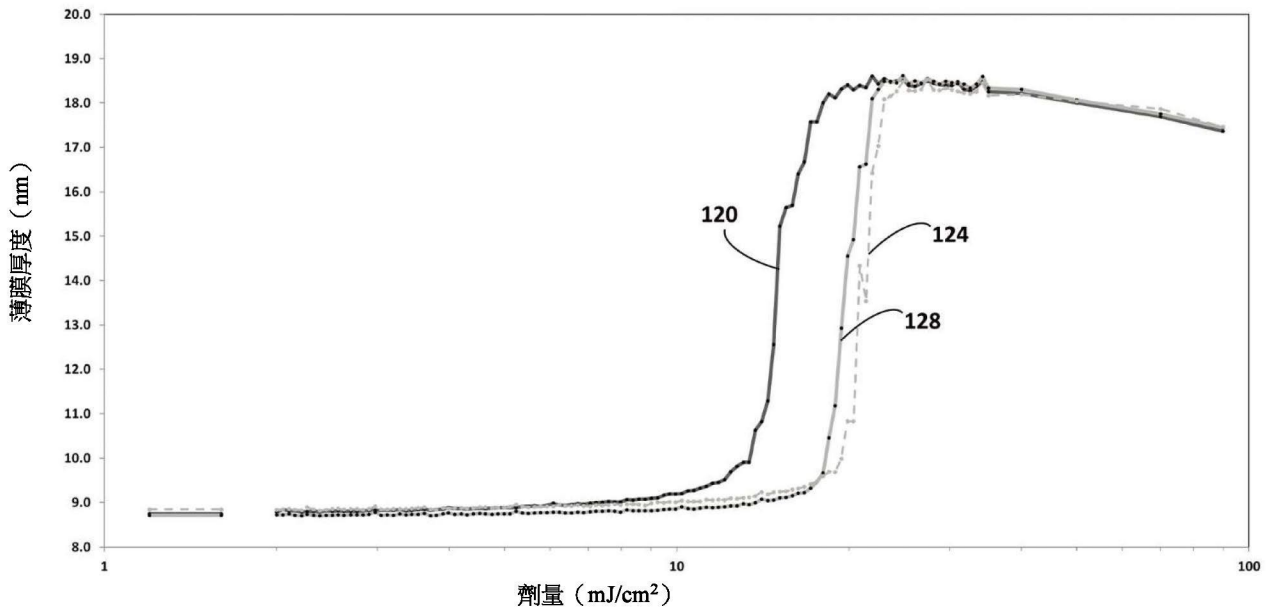
第3B圖



第4圖



第 5 圖



第 6 圖