



(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 I850645 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：111113523

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl. : G03F7/26 (2006.01)

C07F7/22 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F1/22 (2012.01)

G03F7/16 (2006.01)

(30)優先權：2015/10/13 美國

62/240,812

2016/02/19 美國

62/297,540

(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：邁爾斯 史堤芬 T MEYERS, STEPHEN T. (US)；安德森 傑瑞米 T ANDERSON, JEREMY T. (US)；卡迪妮歐 布萊恩 J CARDINEAU, BRIAN J. (US)；艾迪森 約瑟夫 B EDSON, JOSEPH B. (US)；蔣凱 JIANG, KAI (CN)；克斯爾 道格拉斯 A KESZLER, DOUGLAS A. (US)；托爾斯基 亞倫 J TELECKY, ALAN J. (US)

(74)代理人：陳翠華

(56)參考文獻：

US 2009/0087561A1

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：15 共 64 頁

(54)名稱

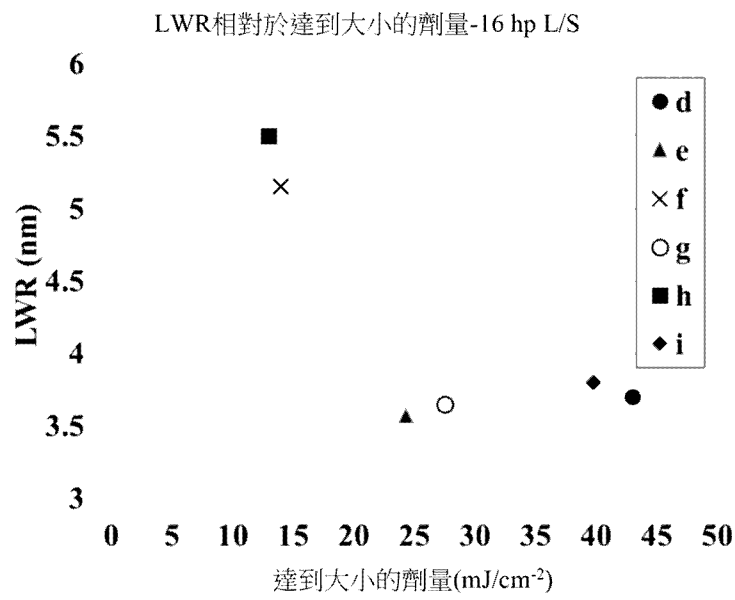
有機錫氧化物氫氧化物圖案化組合物、前驅物及圖案化

(57)摘要

本發明描述基於金屬氧化物氫氧化物化學形成高解析度微影圖案化塗層之有機金屬前驅物。該等前驅物組合物通常包含在適當條件下可易於由水蒸氣或其他 OH 源組合物水解之配位體。該等有機金屬前驅物通常包含針對錫的輻射敏感有機配位體，其可產生在相對較低輻射劑量下對高解析度圖案化有效，且特別適用於 EUV 圖案化之塗層。該等前驅物組合物在商業適合條件下可易於處理。利用原位水解或基於蒸氣之沈積的溶液相處理可用以形成該等塗層。

Organometallic precursors are described for the formation of high resolution lithography patterning coatings based on metal oxide hydroxide chemistry. The precursor compositions generally comprise ligands readily hydrolysable by water vapor or other OH source composition under modest conditions. The organometallic precursors generally comprise a radiation sensitive organo ligand to tin that can result in a coating that can be effective for high resolution patterning at relatively low radiation doses and is particularly useful for EUV patterning. The precursors compositions are readily processable under commercially suitable conditions. Solution phase processing with in situ hydrolysis or vapor based deposition can be used to form the coatings.

指定代表圖：



【圖12】



I850645

【發明摘要】

【中文發明名稱】

有機錫氧化物氫氧化物圖案化組合物、前驅物及圖案化

【英文發明名稱】

ORGANOTIN OXIDE HYDROXIDE PATTERNING
COMPOSITIONS, PRECURSORS, AND PATTERNING

【中文】

本發明描述基於金屬氧化物氫氧化物化學形成高解析度微影圖案化塗層之有機金屬前驅物。該等前驅物組合物通常包含在適當條件下可易於由水蒸氣或其他OH源組合物水解之配位體。該等有機金屬前驅物通常包含針對錫的輻射敏感有機配位體，其可產生在相對較低輻射劑量下對高解析度圖案化有效，且特別適用於EUV圖案化之塗層。該等前驅物組合物在商業適合條件下可易於處理。利用原位水解或基於蒸氣之沈積的溶液相處理可用以形成該等塗層。

【英文】

Organometallic precursors are described for the formation of high resolution lithography patterning coatings based on metal oxide hydroxide chemistry. The precursor compositions generally comprise ligands readily hydrolysable by water vapor or other OH source composition under modest conditions. The organometallic precursors generally comprise a radiation sensitive organo ligand to tin that can result in a coating that can be effective for high resolution patterning at relatively low radiation doses and is particularly useful for EUV patterning. The

precursors compositions are readily processable under commercially suitable conditions. Solution phase processing with in situ hydrolysis or vapor based deposition can be used to form the coatings.

【指定代表圖】

圖12

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

有機錫氧化物氫氧化物圖案化組合物、前驅物及圖案化

【英文發明名稱】

ORGANOTIN OXIDE HYDROXIDE PATTERNING
COMPOSITIONS, PRECURSORS, AND PATTERNING

【技術領域】

本發明係關於可經塗佈及經原位水解以形成包含有機錫氧化物氫氧化物之塗層的前驅物組合物。本發明進一步係關於輻射敏感有機錫氧化物氫氧化物塗層，其可用UV光、EUV光或電子束輻射來有效地圖案化以形成具有低線寬粗糙度之高解析度圖案。

【先前技術】

對於基於半導體之器件以及其他電子器件或其他複雜精細結構之形成，材料通常經圖案化以整合結構。因此，通常經由依序沈積之迭代製程及蝕刻步驟(圖案化經由該等步驟由各種材料形成)來形成該等結構。以此方式，可將大量器件形成至較小區域中。本領域中之一些發展可涉及減小器件之佔據面積，其對於提高效能可為合乎需要的。

可將有機組合物用作輻射圖案化抗蝕劑以使得使用輻射圖案來更改與圖案對應的有機物組合物之化學結構。舉例而言，用於圖案化半導體晶圓之製程可需要自有機輻射敏感材料之薄膜微影轉印所需影像。抗蝕劑之圖案化通常涉及若干步驟，該等步驟包括將抗蝕劑暴露於所選能量源(諸如經由光罩)以記錄潛影，且接著顯影並移除所選抗蝕劑區域。對於正抗蝕劑，經暴露區域經轉換以使此類區域可選擇性地移除，而對於負抗蝕

劑，未暴露區域可更易於移除。

一般而言，可藉由輻射、反應氣體或液體溶液來顯影圖案以移除抗蝕劑之選擇性敏感部分，而抗蝕劑之其他部分充當保護性耐蝕刻層。液體顯影劑對顯影該潛影可尤其有效。可經由保護性抗蝕劑層之其餘區域中之窗或空隙選擇性地蝕刻基板。替代性地，可經由保護性抗蝕劑層之剩餘區域中之經顯影窗口或空隙將材料沈積至底層基板之經暴露區域中。最後，移除保護性抗蝕劑層。可重複該製程以形成經圖案化材料之額外層。可使用化學氣相沈積、物理氣相沈積或其他所需方法來沈積該等材料。可使用額外處理步驟，諸如沈積導電材料或注入摻雜劑。在微米及奈米製造之領域中，積體電路之特徵大小已變得極小以達成高整合密度並改良電路功能。

【發明內容】

在一第一態樣中，本發明係關於一種塗層溶液，其包含有機溶劑、第一有機金屬組合物及具有可水解配位體金屬鍵之金屬化合物。在一些實施例中，第一有機金屬組合物可由下式表示：式 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ ，其中 $0 < z \leq 2$ 且 $0 < (z+x) \leq 4$ ；式 R_nSnX_{4-n} ，其中 $n=1$ 或 2 ，或其混合物，其中 R 為具有1至31個碳原子之烴基，且 X 為具有可水解 $M-X$ 鍵之配位體。可水解金屬化合物可由式 MX'_n 表示，其中 M 為選自元素週期表之第2族至第16族之金屬， X' 為具有可水解 $M-X'$ 鍵之配位體或其組合，且 n 係藉由金屬價態及配位體電荷判定。

在另一態樣中，本發明係關於一種塗層溶液，其包含相對於第一有機金屬組合物之金屬總含量至少約10莫耳百分比，且相對於第二有機金屬組合物之金屬總含量至少10莫耳百分比之有機溶劑。在一些實施例中，第

一有機金屬組合物可由下式表示：式 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ ，其中 $0 < z \leq 2$ 且 $0 < (z+x) \leq 4$ ；式 R_nSnX_{4-n} ，其中 $n=1$ 或 2 ，或其混合物，其中 R 為烴基且 $Sn-X$ 為可水解化學鍵。第二有機金屬組合物可由式 $R'_ySnX'_{4-y}$ 表示，其中 $y=1$ 或 2 ，其中 R' 為與 R 不同之烴基，且 X' 為與 X 相同或不同之具有可水解 $Sn-X'$ 鍵之配位體。

在另一態樣中，本發明係關於一種用於形成可輻射圖案化塗層之方法，該方法包含將基板上之前驅物塗層暴露於水蒸氣，其中該前驅物塗層包含第一有機金屬組合物及第二可水解組合物。第一有機金屬組合物可由下式表示：式 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ ，其中 $0 < z \leq 2$ 且 $0 < (z+x) \leq 4$ ；或 R'_nSnX_{4-n} ，其中 $n=1$ 或 2 且 R 及 R' 獨立地為具有1至31個碳原子之烴基。第二可水解組合物可為：由式 $R''_ySnX'_{4-y}$ 表示之第二有機金屬組合物，其中 $y=1$ 或 2 且 R'' 與 R' 不同且 X' 為與 X 相同或不同之具有可水解 $Sn-X'$ 鍵之配位體；或無機組合物 ML_v ，其中 v 為 $2 \leq v \leq 6$ 且 L 為具有與 X 及 X' 相同或不同的可水解 $M-L$ 鍵之配位體。在一些實施例中，暴露步驟導致前驅物塗層化合物之水解以形成塗層，該塗層包含 $((R \text{ 或 } R')_aR''_b)SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w$ ，其中 $0 < (a+b) \leq 2$ 且 $0 < (a+b+w) < 4$ ；或包含 $y ((R \text{ 或 } R')_aR''_b)SnO_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot z MO_{((m/2)-1/2)}(OH)_l$ ，其中 $0 < (a+b) \leq 2$ ， $0 < (a+b+w) < 4$ ， $m=M^{m+}$ 之形式價態， $0 \leq l \leq m$ ， $y/z=(0.05 \text{ 至 } 0.6)$ ，且 $M=M'$ 或 Sn ，其中 M' 為週期表之第2族至第16族之非錫金屬。

在額外態樣中，本發明係關於一種用於形成包含具有金屬陽離子之金屬側氧基-烴基網狀結構(其具有伴隨金屬碳鍵及金屬氧鍵之有機配位體)之可輻射圖案化塗層的方法，該方法包含單獨將以下各者輸入至經封閉與環境氛圍隔離之沈積腔室中：第一前驅物蒸氣，其包含化合物

R_nSnX_{4-n} ，其中 $n=1$ 或 2 ，其中 R 為具有 1 至 31 個碳原子之烴基，且 X 為可水解或可氧化配位體；及第二前驅物蒸氣，其包含含有能夠在沈積腔室中之條件下水解或氧化第一前驅物蒸氣的氧氣以形成經水解或經氧化組合物之化合物。一般而言，基板可經組態具有一表面以接納經水解或經氧化組合物。

在其他態樣中，本發明係關於包含具有表面及表面上之塗層之基板的經塗佈基板，該表面包含由 $y (R_zSnO_{(2-(z/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot z MO_{((m/2)-1/2)}(OH)_1)$ 表示之有機金屬組合物，其中 $0 < z \leq 2$ ， $0 < (z+w) \leq 4$ ， $m=M^{m+}$ 之形式價態， $0 \leq l \leq m$ ， $y/z=(0.05$ 至 $0.6)$ ，且 $M=M'$ 或 Sn ，其中 M' 為週期表之第 2 族至第 16 族之非錫金屬，且 R 為具有 1 至 31 個碳原子之烴基。

另外，本發明係關於基板及輻射敏感塗層，該塗層包含具有不超過約 6.125 mJ/cm^2 之成膠凝劑量(dose-to-gel)(D_g)的烷基金屬氧化物氫氧化物。

此外，本發明係關於一種沿表面包含無機半導體層及輻射敏感塗層材料之基板。在一些實施例中，可用波長為 13.5 nm 之EUV光以 32 nm 間距上 16 nm 線之圖案來圖案化輻射塗層材料以藉由約 8 mJ/cm^2 至約 25 mJ/cm^2 之劑量達成 16 nm 之臨界尺寸及不超過約 4 nm 之線寬粗糙度。該輻射敏感塗層材料可包含諸如 Sn 之金屬且可包含至少 5 重量百分比之金屬，且在其他實施例中至少 20 重量百分比之金屬。

【圖式簡單說明】

圖1為具有潛影之經輻射圖案化結構的示意性透視圖。

圖2為圖1之結構的側視平面圖。

圖3為在顯影潛影以移除未經輻射塗層材料以形成經圖案化結構後之

圖1之結構的示意性透視圖。

圖4為圖3之經圖案化結構的側視圖。

圖5為在顯影潛影以移除經輻射塗層材料以形成經圖案化結構後之圖1之結構的示意性透視圖。

圖6為圖5之經圖案化結構的側視圖。

圖7為形成於具有藉由 56 mJ/cm^2 之EUV劑量形成之 16.7 nm 之線間距之基板上的規則圖案之掃描電子(SEM)顯微圖。

圖8為暴露及顯影後之薄膜厚度隨用如本文中所描述之輻射抗蝕劑塗佈的基板以原位水解的階梯劑量暴露之直徑為 500 微米 之 50 個環形墊形成的EUV劑量而變化之標繪圖。

圖9為具有比較塗層中藉由基於溶液之水解與原位水解所形成之薄膜的兩個FTIR光譜之曲線圖。

圖10為涉及用於在位於水解之前在輻射敏感塗層中藉由三個不同量的 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 所形成的塗層之劑量之函數的一組EUV對比度曲線標繪圖。

圖11為藉由經指示組合物及輻射劑量形成之五個經圖案化塗層的一組SEM顯微圖。

圖12為線寬粗糙度(LWR)隨6種抗蝕劑組合物之達到大小的劑量而變化之標繪圖，該等組合物基於在波長為 13.5 nm 之EUV光下以 32 nm 間距上 16 nm 線之圖案化與達到大小的劑量之值以達成 16 nm 之臨界尺寸。

圖13為涉及藉由變化量之作為輻射敏感基團之甲基配位體所形成之5個塗層的劑量之函數的一組EUV對比度曲線標繪圖。

圖14為空間臨界尺寸隨用於具有三個不同量之甲基配位體之塗層的輻射劑量而變化之一組標繪圖。

圖15為藉由不同EUV輻射劑量所形成之圖案三個SEM顯微圖集合。

【實施方式】

相關申請案的交叉參考

本申請案主張 Meyers 等人於 2015 年 10 月 13 日申請之標題為「Organotin Oxide Hydroxide Patterning Compositions With Precursor Vapor Deposition」之同在申請中之美國臨時專利申請案 62/240,812 及同在申請中之由 Cardineau 等人於 2016 年 2 月 19 日申請之標題為「Precursor Compositions for Organotin Oxide Hydroxide Photoresist Films」之美國臨時專利申請案 62/297,540 之優先權，上述申請案中之兩者以引用的方式併入本文中。

可使用具有所選比率之輻射敏感烷基-Sn 鍵及/或不含輻射敏感配位體之所選量之錫前驅物之有機錫圖案化組合物獲得較低輻射劑量之經改良之圖案化效能，且可使用前驅物組合物之原位溶劑分解(例如，水解)來達成可輻射圖案化塗層之經改良處理。可輻射圖案化塗層通常包含 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 組合物，其中 $0 < z \leq 2$ 且 $0 < (z+x) < 4$ ，且 R 為輻射敏感烷基配位體，在一些實施例中，當藉由所選量之 SnX_4 前驅物化合物形成以修改整個組合物之 z 值時其可展現經改良之低劑量輻射圖案化。使用原位水解允許經由基於溶液之處理有效使用前驅物組合物，其將難以或不可能經由直接溶解及沈積烷基錫側氧基-羥基組合物來達成。如本文中所描述，經由原位溶劑分解來改良處理以形成可圖案化 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 組合物。作為基於溶液之處理的替代方案，氣相沈積可適用於沈積某些前驅物塗層以形成有機錫氧化物氫氧化物前驅物。圖案化組合物特別適用於呈經減少

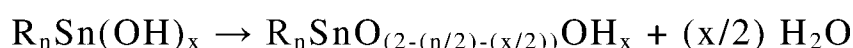
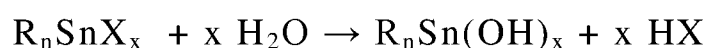
劑量之EUV圖案化，且可獲得用於較小特徵之低線寬粗糙度。

當沈積為較薄塗層且暴露於紫外線(UV)、極遠紫外線(EUV)或電子束輻射且用合適溶劑顯影時，已發現作為圖案化材料(通常稱為光阻)之具有通式 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ (其中 $0 < (x+z) < 4$ 且 $z > 0$)之有機錫氧化物氫氧化物提供極佳效能。前述操作已展示有機錫氧化物氫氧化物可為穩定前驅物溶液之形成提供基礎，該穩定前驅物溶液可形成提供良好輻射吸收及顯影速率對比之抗蝕劑層。有效地將有機錫組合物用作負抗蝕劑或正抗蝕劑。用於EUV及電子束抗蝕劑之此等化合物之效果描述於Meyers等人之標題為「Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions」之美國專利9,310,684 B2中，該專利以引用的方式併入本文中。基於當前的合成方法，將此等化合物延伸以延伸至 $(x+z)=4$ 之值以使得 $0 < (x+z) \leq 4$ 似乎為合適的。經發現具有烷基氧化錫氫氧化物組合物之分支鏈烷基配位體及摻合物之經改良圖案化效能描述於Meyers等人的標題為「Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions and Corresponding Methods」的經公佈美國專利申請案2016/0116839 A1 (以下稱作'839申請案)中，該申請案以引用的方式併入本文中。

前文參考文獻描述藉由塗佈前驅物溶液沈積之有機錫氧化物氫氧化物光阻膜，該前驅物溶液含有藉由預水解一或多種 $R_nSnX_{(4-n)}$ 組合物(其中 $n=1$ 或 2)、分離及純化一或多種有機錫水解產物，且將一或多種氧化物氫氧化物溶解於適合的溶劑或其混合物中製備之 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 組合物。然而，經預水解之有機錫氧化物氫氧化物之溶解及塗佈可對藉由避免一或多種水解產物之不佳可溶性所指定之可獲取之配位體識別及化學計

量，以及用於具有引入不適宜之污染物之可能性的一些實施例的複雜水解製程具有實質性限制。此外，即使可溶性抗蝕劑前驅物溶液可由有機錫氧化物氫氧化物前驅物組合物來製備，亦可需要非所需溶劑，或可使薄膜形態受損。

已發現可藉由製備由溶解於合適溶劑或溶劑之混合物中之一或多種適合的 $R_nSnX_{(4-n)}$ 化合物組成的抗蝕劑前驅物溶液來克服此等限制中之諸多者，其中X為具有可水解Sn-X鍵之配位體。若該前驅物 $R_nSnX_{(4-n)}$ 與水蒸氣充分反應，則其可進行原位-M-X水解且在水存在下縮合以產生如以下通用反應中所說明之相應的氧化物氫氧化物：



其中 $(0 < (x+z) \leq 4)$ 。因此，藉由使用包含 $R_nSnX_{(4-n)}$ 化合物之塗層溶液，可以切實可行的步驟將較大範圍之 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 組合物形成為光阻塗層。在此等方法中，R-Sn部分經由水解及縮合製程至少部分得以保留，且所得薄膜具有M-C及M-O鍵。

在原位水解製程之一個實施例中，將前驅物 $R_nSnX_{(4-n)}$ 溶解於溶劑中，視情況在水蒸氣(諸如潮濕空氣)存在下直接塗佈於基板上以產生塗層，且接著在水蒸氣存在下另外地或替代地進一步烘烤以形成有機錫氧化物氫氧化物塗層。因此，在塗層沈積期間及/或在預圖案化烘烤步驟期間可存在用於水解之水蒸氣以進行原位水解。另外，藉由將多種 $R_nSnX_{(4-n)}$ 化合物(其中 $n=0$ 、1或2)(諸如 SnX_4 、 $R_nSnX'_3$ 、 $R'_nSnX''_3$ 及 R''_2SnX_2 ，其中R、R'及R''相同或不同且X、X'及X''相同或不同)摻合於適合的溶劑中，所選化學計量範圍在 $0 < z \leq 2$ 且 $0 < (x+z) \leq 4$ 中之一或多種 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}$

(OH)_x薄膜可易於沈積。類似地，可藉由此方法以類似方式製備包含具有一或多種不同有機錫氧化物 $R'_bSnO_{(2-(b/2)-(a/2))}(OH)_a$ (其中 $0 < (a+b) < 4$ 且 $b > 0$) 之有機錫氧化物氫氧化物 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ (其中 $0 < (x+z) < 4$ 且 $z > 0$) 且其中 $R' \neq R$ 之混合物之混合配位體水解產物。可將可水解 $R_nSnX_{(4-n)}$ 及 $R'_bSnX_{(4-b)}$ 化合物溶解於常用溶劑或溶劑之混合物中且旋塗於用於原位水解之基板上。在兩種情況下，適合分子有機錫前驅物化合物之高可溶性及快速水解有利地避讓目標有機錫氧化物氫氧化物水解產物之可能的可溶性限制且消除對複雜及敏感合成步驟之需求以異地分離經水解且部分經縮合之抗蝕劑前驅物。以此方式，可顯著地簡化抗蝕劑前驅物製備且允用具有改良之效能之所需組合物。

在另一實施例中，許多分子 $R_nSnX_{(4-n)}$ 化合物之相對較高之蒸氣壓及反應性使得能夠使用用於沈積有機錫氧化物氫氧化物薄膜光阻之氣相沈積法。可能的沈積法包括(例如)物理氣相沈積(PVD)、化學氣相沈積(CVD)、原子層沈積(ALD)或其變體。舉例而言，可將一或多種氣態 $R_nSnX_{(4-n)}$ 化合物引入至反應腔室並使其在氣相中或在基板表面上與諸如 H_2O 之共前驅物或其相關之分解產物反應，由此產生輻射敏感有機錫氧化物氫氧化物塗層。若藉由後續水解反應將該可水解化合物沈積於表面上，則可將此製程視為具有原位水解之PVD沈積，但若該水解發生在持續沈積製程期間，則可將其視為CVD製程。同樣，若在基板表面上依序吸附、化學吸附或分解該可水解前驅物，且殘餘薄膜經由多個沈積/反應循環與第二反應性前驅物反應以沈積相應有機錫氧化物氫氧化物，則其可視為ALD製程。氣相沈積法之優點可包括經減小之抗蝕劑膜缺陷密度、經改良之厚度及組合均勻度以及基板表面構形之保形及側壁塗層。

已發現包括(例如)成影劑量、最終解析度及線寬粗糙度(LWR)之有機錫氧化物氫氧化物光阻效能將取決於光阻塗層之組合物。對於具有組合物 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ (其中 $0 < (x+z) \leq 4$ 且 $z > 0$) 之此等光阻薄膜而言，輻射敏感配位體 R 之標識以及由 z 表示之 $R:Sn$ 化學計量均為顯著變量。一般而言，光阻薄膜可包含足量輻射敏感配位體 R ，以使得該薄膜具有約 0.1 至約 2 之輻射敏感配位體與金屬陽離子(z)的莫耳濃度比。具有在此範圍中之配位體比率的有機錫氧化物氫氧化物抗蝕劑薄膜可藉由以合適化學計量預水解多種 $R_nSnX_{(4-n)}$ 前驅物(其中 $z=1$ 或 2)，並將所得水解產物溶解於經受可溶性及穩定性限制之塗層溶劑中來製備。某些化學計量，尤其 $0.1 < z < 1$ 之彼等，已發現光阻組合物展現有利光阻特性。然而，對於 $z < 1$ 之光阻組合物而言，前述處理限制可為繁瑣的，此係因為無機 $SnO_{(2-(x/2))}(OH)_x$ 水解產物($z=0$)之可溶性在有機溶劑中通常極低，超出有助於共同水解並集群縮合特異性有機錫 $RSnX_3$ 或 R_2SnX_2 部分之極其受限之條件的範圍。此外，即使當已識別此類條件且將水解產物分離並溶解時，相對於用於如 EUV 光阻之操作之所需數值，前驅物溶液穩定性、化學計量、配位體標識及溶劑可不利地受限。

可藉由迅速地將可水解 SnX_4 化合物直接添加至前驅物塗層溶液(其含有一或多種經預水解之有機錫氧化物氫氧化物，或經選擇以進行實質上完全水解且隨後縮合以及塗層上之 HX 副產物揮發之一或多種 $RSnX_3$ 及/或 R_2SnX_2 化合物)，且在水或氧及氫之另一適合來源存在下焙烤來克服此等處理及組合限制。以此方式，前驅物塗層溶液及光阻膜中之多個輻射敏感配位體之標識及相對化學計量均可跨越廣泛範圍的配體與金屬陽離子之總比率獨立地受放寬的溶液穩定性及可溶性限制以及經簡化之前驅物合成的

控制。因此，可將適當選擇之 SnX_4 組合物併入至前驅物混合物或製程中，以使得有機錫氧化物氫氧化物能夠與相當的組合物進行氣相沈積。

藉由放寬具有 M-C 及 M-O 鍵之有機金屬化合物的固有穩定性及可溶性限制，亦可將替代金屬物質添加至呈 MX'_n 形式之前驅物塗層溶液或反應氣體混合物中，其中 M 為選自第2族至第16族金屬之金屬陽離子，且 n 藉由金屬陽離子之價數及配位體電荷來確定，但通常為3至6。當 $\text{M} \neq \text{Sn}$ 時， X' 配位體可與用於相同調配物中之 $\text{R}_n\text{SnX}_{(4-n)}$ 化合物中之 X 相同或不同。在兩種情況下，此等配位體及 MX'_n 取決於相似條件；在 H_2O 及來自氧化物氫氧化物薄膜之 X (X')配位體水解產物之擴散及揮發存在下快速且基本上完全水解。以此方式併入至有機錫氧化物氫氧化物塗層中之替代金屬陽離子可有利於調諧輻射吸收、薄膜密度、金屬配位體熱分解、較佳顯影劑之顯影速率或其他所需光阻特性。

此前已發現存在於有機錫氧化物氫氧化物抗蝕劑膜中之多個 R-Sn 部分之標識及相對化學計量以提供如'839申請案中所描述之經改良圖案化效能。儘管至少部分使用溶解於溶劑中之經預水解之有機錫氧化物氫氧化物化合物可獲得本文中所描述之分支鏈烷基配位體及相關摻合組合物，但已在適合於商業用途之切實可行處理之情形下發現關於配位體標識及化學計量之明顯的限制。許多此等限制與水解產物可溶性相關聯。儘管諸如正丁基錫氧化物氫氧化物之一些單有機錫水解產物在大範圍的有機溶劑中具有極佳可溶性，但難以再生及/或控制通常不能充分溶於有用之溶劑及/或所需溶液濃度的單第三丁基錫部分之水解產物(例如， $^t\text{BuSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ ，其中 $(0 < x < 3)$)。如'839申請案中所展現，儘管有可能用甲醇及自其衍生之溶劑摻合物來製備 $^t\text{BuSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ 之溶液，但甲醇之揮

發性、閃燃點及毒性使其無法成為供半導體製造使用之所需溶劑。此外，較低最大濃度限制可獲得之薄膜厚度範圍及可能的摻合前驅物調配物及塗層之組合物。在下文之實例中避免此等限制，其中在水蒸氣存在下經由旋塗 $\text{BuSn}(\text{NEt}_2)_3$ 於 4-甲基-2-戊醇中之溶液來展現高效能之 $\text{BuSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ 光阻薄膜。

類似地，單甲基錫部分之水解產物(例如， $\text{MeSnO}_{(2-(z/2)-(x/2))}(\text{OH})_x$)之較低可溶性限制調配物及塗層之薄膜厚度及組合物範圍。然而，藉由製備包含可易於水解且高度可溶之 MeSnX_3 化合物之抗蝕劑前驅物溶液，已沈積包含具有 $\text{BuSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ 之摻合調配物中之所得甲基-錫氧化物氫氧化物之抗蝕劑薄膜並發現其提供優越的微影效能。顯著地，使用本文中所揭示之方法及前驅物溶液，抗蝕劑前驅物溶液溶劑限制實質上得以放寬，且可更加容易地調整抗蝕劑膜化學計量以達成適用之微影特性。因此可藉由混合多種可水解有機錫化合物 $\text{R}_n\text{SnX}_{(4-n)} + \text{R}'_z\text{SnX}'_{(4-z)} + \text{R}''_a\text{SnX}''_{(4-a)} + \dots$ (其中 $0 \leq (n, z, a) \leq 2$ 且 n, z, a 等中之至少一者 > 0) 來獲取所需光阻前驅物溶液及包含有機錫部分(其具有呈關於彼此之大範圍莫耳比之有機配位體(R、R'、R''等))及金屬陽離子之混合物之後續薄膜組合物。

替代地，可將所選 $\text{R}_n\text{SnX}_{(4-n)}$ 化合物(其中 $n=0, 1$ 或 2)添加至前驅物塗層溶液，該溶液含有溶解於合適溶劑中之一或多種獨立地經合成之有機錫氧化物氫氧化物水解產物。因此，所添加之 $\text{R}_n\text{SnX}_{(4-n)}$ 化合物可在暴露於水蒸氣或氫氧化物部分時水解，從而在塗佈及烘烤步驟期間與起始有機錫氧化物氫氧化物縮合以形成具有烷基配位體與金屬比率的塗層，該比率最初藉由前驅物塗層溶液之前驅物化合物的化學計量來判定。

前述化合物中具有可水解 Sn-X 鍵之配位體(X)之選擇對於溶合、塗佈

及成功的原位水解之效果而言係重要的。合適之配位體應在無路易斯(Lewis)酸存在下與Sn形成穩定的鍵且通常為快速與酸性質子反應以產生易於自縮合氧化物氫氧化物薄膜解吸附或揮發之物質的堅固親核體，由此減少空隙、區域分隔或其他不均勻性。對於 $R_nSnX_{(4-n)}$ 化合物而言，X可為單個獨特的配位體，然而在某些實施例中，其可係指多種不同配位體之組合，例如 $R_nSnX^1_aX^2_bX^3_cX^4_d$ ，其中 $a+b+c+d-n=4$ ，且 $0 \leq n \leq 2$ 。此類型之化合物之實例為： $^tBuSn(NEt_2)_2(O^tBu)^tBuSn(NEt_2)(NH_2)(O^tBu)$ 、 $^tBuSn(NEt_2)(O^tBu)_2$ 、 $MeSn(NEt_2)(O^tBu)_2$ 、 $MeSn(NEt_2)_2(O^tBu)$ 、 $(^tBu)_2Sn(NEt_2)(O^tBu)$ 、 $Me_2Sn(NEt_2)(O^tBu)$ 、 $(Me)(^tBu)Sn(NEt_2)_2$ 、 $(Me)(^tBu)Sn(NEt_2)(O^tBu)$ 、 $(^iPr)(^tBu)Sn(NMe_2)(O^tBu)$ 及其混合物。

可部分藉由烴基配位體R之標識、其他可水解配位體及化學計量比率(R:Sn)來判定一或多個-X配位體之選擇，此係因為就空間(動力學)及靜電(熱力學)效果二者而言，關於水解或溶劑分解之給定Sn-X部分之反應性將藉由金屬周圍之總配位體環境來修改。

已發現包含一或多種 $R_nSnX_{(4-n)}$ 化合物(其中-X為短鏈脂族二烷基醯胺-NR'₂或烷氧化物-OR'配位體且其中R'含有<10個碳原子)之調配物尤其適用於此等應用。當在塗佈及烘烤製程期間暴露於大氣濕度時，此等材料快速水解並與如上文所描述之其他有機錫前驅物組分縮合，從而釋放揮發性二烷基胺及醇類並形成具有極佳光阻效能之有機錫氧化物氫氧化物。此類型之其他適用配位體包括：醯胺基、烷基醯胺基、二烷基醯胺基、烷基側氧基、芳基側氧基、疊氮基、醯亞胺基及熟習此項技術者已知之其他配位體。

在一些實施例中，諸如將有機錫二烷基醯胺溶解於諸如醇類之質子溶

劑中，錫前驅物化合物可與溶劑反應。當溶劑為醇類或類似反應物時，經由諸如醇解之溶劑分解可出現如下反應中所說明之完全或部分配位體複分解。



假如產物錫物質(諸如錫(IV)烷氧化物、 $\text{R}_n\text{Sn}(\text{OR}'')_{(4-n)}$)具有關於水反應性、水解副產物揮發性、擴散性及本文中所論述之其他特質的必需特質以在適當潮濕之環境中塗佈及烘烤後產生合適的氧化物氫氧化物薄膜，則反應式2中之此類溶劑分解及複分解反應為預期及可接受的以及潛在地甚至有益的。

本文中所描述之經改良前驅物為基於合理的塗層溶液及原位水解之可圖案化塗層之組合物開啟更多的可能性。原位水解提供作為基於處理之溶液之合適替代物的一系列氣相沈積方法的能力。經由該能力調整具有輻射敏感配位體之可圖案化塗層之組合物，已達成具有更低輻射劑量及良好圖案品質之經改良圖案化。

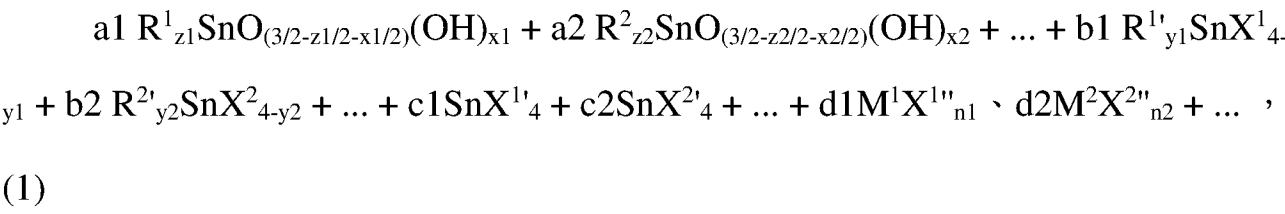
前驅物組合物

用於形成抗蝕劑塗層之前驅物組合物通常包含具有合適輻射敏感烴基穩定配位體及具有經選擇用於處理之可水解Sn鍵的額外配位體之錫陽離子。為處理成可圖案化塗層，通常將前驅物組合物形成為具有溶劑之溶液，通常可經由溶液塗佈或基於蒸氣之沈積製程將有機溶劑形成為塗層。最終抗蝕劑塗層係基於金屬氧化物化學反應，且具有烷基配位體之錫陽離子之前驅物溶液提供具有良好抗蝕劑特性之穩定溶液。通常選擇前驅物溶液之配位體以促進溶液形成及相關處理功能。如上文所提及，可將具有具可水解Sn鍵之配位體的前驅物組合物引入至前驅物溶液中以改良可形成為

穩定溶液之組合物的範圍，該等穩定溶液預期後續水解可為可圖案化塗層提供有機錫氧化物氫氧化物材料。已發現具有烷基配位體之摻合物(通常具有至少一個分支鏈烷基配位體)的組合物以提供所需圖案化特性。

烷基配位體提供輻射敏感性，且相對於金屬之配位體及化學計量的特定選擇可影響輻射敏感性。又，前驅物溶液可經設計以基於金屬陽離子以及相關聯配位體之選擇針對所選輻射能量達成所需輻射吸收位準。儘管以上論述概述適合於本文中所描述之經改良處理之前驅物組合物範圍的重要細節，但更多細節呈現於用於原位水解之烷錫醯胺基/烷氧基前驅物組合物之用途上。如上文所提及，描述可在所需溶劑中提供經改良可溶性及對輻射敏感塗層具有良好的可處理性的各種化合物。經由涉及具有一些蒸氣水解/氧化反應物之至少一些原位水解的新類別之前驅物可能製造大範圍的前驅物改造，以形成可輻射圖案化塗層。

一般而言，前驅物溶液可包含：



其中 $a1+a2+ \dots +b1+b2+ \dots +c1+c2+ \dots +d1+d2+ \dots = 1$ ，亦即，此等參數對應於溶液之前驅物組合物中之金屬的莫耳分數， $(0 \leq (a1、a2、\dots) \leq 0.99)$ 、 $(0 \leq (b1、b2、\dots) \leq 1)$ 、 $(0 \leq (c1、c2、\dots) \leq 0.6)$ 、 $(0 \leq (d1、d2、\dots) \leq 0.5)$ ，其中 $0.01 < (b1+b2+\dots+c1+c2+\dots)$ ， $R (R^1、R^2、\dots)$ 及 $R' (R^{1'}、R^{2'}、\dots)$ 獨立地為烴基或其組合， $X (X^1、X^2、\dots)$ 、 $X' (X^{1'}、X^{2'}、\dots)$ 及 $X'' (X^{1''}、X^{2''}、\dots)$ 獨立地為具有相關金屬的可水解鍵的配位體或其組合， $M^1、M^2、\dots$ 為非錫金屬離子， $(0 < (x1、x2、\dots) < 3)$ 、 $(0 <$

$(z_1, z_2, \dots) \leq 2)$ 、 $(1 < (y_1, y_2, \dots) \leq 3)$ ，且 $n_1, n_2, \dots$ 係藉由 M^1 、 M^2 、...離子之價數及 $X^{1''}$ 、 $X^{2''}$...上之電荷來判定。一般而言， M 為第2族至第16族金屬，且對於諸多金屬而言， n 之範圍介於2至6。 M 之所需金屬可包括Hf、Zr、W、Ta、Co、Ni、In、Sb、Bi、Te或其他。代表性的適合 ML^n 化合物包括(例如)Zr(OtBu)₄、Hf(NMe)₄、In(OⁱPr)₃及Sb(OEt)₃，該等化合物可購自Sigma-Aldrich、Alfa Aesar、Gelest、Strem Chemical及其他供應商。在一些實施例中，全部「a」參數值為零，以使得全部配位體係經原位水解。在另外的實施例中， $0.1 \leq (a_1, a_2, \dots) \leq 0.90$ ，或 $0.2 \leq (a_1, a_2, \dots) \leq 0.85$ 或 $0.25 \leq (a_1, a_2, \dots) \leq 0.75$ 。在一些實施例中， $0.25 \leq (b_1, b_2, \dots) \leq 1$ 或 $0.3 \leq (b_1, b_2, \dots) \leq 0.95$ 或 $0.35 \leq (b_1, b_2, \dots) \leq 0.9$ 。在額外實施例中， $0 \leq (c_1, c_2, \dots) \leq 0.4$ 或 $0.025 \leq (c_1, c_2, \dots) \leq 0.4$ 或 $0.05 \leq (c_1, c_2, \dots) \leq 0.35$ 或 $0.1 \leq (c_1, c_2, \dots) \leq 0.3$ ，且 $0 \leq (d_1, d_2, \dots) \leq 0.5$ 或 $0.025 \leq (d_1, d_2, \dots) \leq 0.4$ 或 $0.05 \leq (d_1, d_2, \dots) \leq 0.3$ 。一般熟習此項技術者將認識到，本發明上述明確範圍內之「a」、「b」、「c」及「d」參數之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。如本文所使用，符號「<」及「≤」隱含地攜帶相應範圍限制之概念為「約」的在實驗誤差內之指定值。

概言之，前驅物組合物可包含一或多種化合物，該等化合物中至少一者具有伴隨可水解金屬鍵之配位體且一或多種具有烴基配位體以提供輻射敏感性。通常將組合物改造為可使用適合有機溶劑處理以形成如以下部分中所描述之前驅物溶液。前驅物通常經改造以提供所需圖案化特性以及良好可處理性。

在一些實施例中，前驅物組合物可包含具有不同烴基配位體之兩種

有機錫化合物、具有不同烴基配位體之三種有機錫化合物或具有不同烴基配位體之多於三種有機錫化合物的混合物。此外，前驅物組合物可包含無金屬碳鍵之化合物及有具有金屬碳鍵之輻射敏感烷基配位體之一或多種化合物的混合物。通常，對於第二或第三混合物而言，該混合物包含至少約5莫耳百分比之具有不同烴基配位體之各組分、在一些實施例中至少約10莫耳百分比且在另外的實施例中至少約20莫耳百分比之具有不同烴基配位體之各組分。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之組分之莫耳百分比之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

在一些實施例中，前驅物組合物包含具有烴基配位體之 $R-Sn$ 部分及無直接連接至金屬之烷基配位體之無機金屬 SnX_4 或 MX_n 化合物的混合物。通常，此等混合物包含至少約0.5莫耳百分比之各金屬組分，在一些實施例中至少約5莫耳百分比且在另外的實施例中至少約10莫耳百分比之各組分。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之混合物組分之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。前驅物組合物之組分可併入溶液中且在(例如)形成塗層之前不分別形成為固體摻合物。

無論一種或多種不同烴基配位體存在與否， R 基團可為直鏈、分支鏈(亦即，金屬連結之第二或第三碳原子)或環狀烴基。各 R 基團通常獨立地具有1至31個碳原子，其中對於經第二鍵結之碳原子為3至31個碳原子且對於經第三鍵結之碳原子實施例為4至31個碳原子，例如，甲基、乙基、丙基、丁基及分支鏈烷基。特定言之，當化合物在另一表述中可由 $R^1R^2R^3CSnX_3$ 表示時，分支鏈烷基配位體為所需的，其中 R^1 及 R^2 獨立地為具有1至10個碳原子之烷基，且 R^3 為氫或具有1至10個碳原子之烷基。在一些實施例中， R^1 及 R^2 可形成環烷基部分，且 R_3 亦可接合環狀部分中

之其他基團。適合的分支鏈烷基配位體可為(例如)異丙基(R^1 及 R^2 為甲基且 R^3 為氫)、第三丁基(R^1 、 R^2 及 R^3 為甲基)、第三戊基(R^1 及 R^2 為甲基且 R^3 為 $-\text{CHCH}_3$)、第二丁基(R^1 為甲基、 R^2 為 $-\text{CHCH}_3$ 且 R^3 為氫)、環己基、環戊基、環丁基及環丙基。適合的環狀基團之實例包括(例如) 1-金剛烷基($-\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{CH})_3(\text{CH}_2)_3$ 或在第三碳處鍵結至金屬之三環(3.3.1.13,7)癸烷)及 2-金剛烷基($-\text{CH}(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_4(\text{CH})_2(\text{CH}_2)$ 或在第二碳處鍵結至金屬之三環(3.3.1.13,7)癸烷。在其他實施例中，烴基可包括芳基或烯基(例如，苯甲基、烯丙基)或炔基。在其他實施例中，烴基配位體R可包括單獨由C及H組成且含有1至31個碳原子之任何基團。舉例而言：直鏈或分支鏈烷基(^iPr 、 ^tBu 、 Me 、 ^nBu)、環烷基(環丙基、環丁基、環戊基)、烯烴(烯基、芳基、烯丙基)或炔基或其組合。在另外的實施例中，適合的R-基團可包括經雜原子官能基(包括氰基、硫基、矽烷基、醚、酮、酯或鹵化基團或其組合)取代之烴基團。

具有所需配位體結構之一些適合的金屬組合物可購自商業來源，諸如Alfa Aesar (MA, USA)及TCI America (OR, USA)，且可如下所描述合成其他金屬配位體組合物。可基於使用適當地受污染較低之起始材料及合適的純化，使用本文中所描述之方法來合成低金屬污染物前驅物組合物。

使用具有分支鏈烷基配位體之前驅物化合物獲得所需圖案化結果。但配位體選擇之更全面優勢已經由使用經混合之烷基配位體達成，此係因為可經由本文中之教示經由摻合如所提供之實例中所說明之多種烷基配位體來獲得由不同配位體賦予之個別有利圖案化特性(諸如劑量及線寬粗糙度)。用經原位水解之前驅物的處理為有效使用錫化合物提供基於所要溶劑之前驅物溶液中之甲基配位體。具有第三丁基配位體及甲基配位體之混

合物的有效圖案化以及包含具有第三丁基配位體之可水解化合物及可水解 SnX_4 化合物($\text{X}=\text{NMe}_2$ 或 $\text{X}=\text{O}^t\text{Bu}$)之混合物的前驅物描述於以下實例中。

已發現對於基於對應個別前驅物化合物之輻射劑量之具有不同烷基配位體之前驅體化合物的混合物而言，輻射固化量可大致成直線地縮放。歸因於可與分支鏈烷基配位體一起使用之較低輻射劑量，其對於混合物而言通常為所需的，以包含至少一種分支鏈有機配位體。但相應地，已發現可用具有不同有機配位體之前驅體化合物之混合物來改良線寬粗糙度。儘管不希望受理論限制，針對混合物組合物所觀測到之經改良線寬粗糙度數值有可能可歸因於用於混合物組合物之經促進蝕刻而圖案中之對比度無明顯減少。在此情形下，觀測可延伸至含有攜有分支鏈或非分支鏈烷基之有機錫化合物之組合的混合物組合物。

X 、 X' 及 X'' 配位體通常為可經由 M-X 、 $\text{M-X}'$ 及 $\text{M-X}''$ 鍵之水解或溶劑分解適當地與水或其他路易士酸之酸性質子反應以形成易揮發產物之路易士鹼。替代地，此等配位體可經由氧化或還原反應與合適反應劑反應以形成易揮發產物。配位體通常可藉由其共軛酸之酸解離常數(pK_a)來分類，其中一些實施例之所需配位體具有大於約4之共軛酸 pK_a 。因此， X 、 X' 及 X'' 通常包含結合至可進行涉及 H_2O 及 $-\text{OH}$ 之親核取代的金屬(例如，錫)之原子。所得 M-OH 或 M-OH_2 配位體可接著經由後續縮合或脫水步驟反應以形成氧化物氫氧化物網狀結構。

適合的配位體包含：烷基醯胺基或二烷基醯胺基($-\text{NR}^1\text{R}^2$ ，其中 R^1 及 R^2 獨立地為具有1至10個碳原子之烴基或氫)；矽側氧基($-\text{OSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ，其中 R^1 、 R^2 獨立地為具有1至10個碳原子之烴基)；矽烷基醯胺基($-\text{N}(\text{SiR}^1_3)(\text{R}^2)$ ，其中 R^1 及 R^2 獨立地為具有1至10個碳原子之烴基)；二矽烷

基醯胺基(-N(SiR¹₃)(SiR²₃))，其中R¹及R²獨立地為具有1至10個碳原子之烴基)；烷基側氧基及芳基側氧基(-OR，其中R為具有1至10個碳原子之烷基或芳基)；疊氮基(-N₃)；炔基(-C≡CR，其中R為具有1至9個碳原子之烴基)；醯胺基(-NR¹(COR²))，其中R¹及R²獨立地為具有1至7個碳原子之烴基或氫)；脒基(-NR¹C(NR²)R³)，其中R¹及R²獨立地為具有1至8個碳原子之烴基或氫)；亞胺基(-N(COR¹)(COR²))，其中R¹及R²獨立地為具有1至8個碳原子之烴基或氫)或其經氟化類似物。

無機或有機金屬材料中之金屬可明顯地影響輻射吸收。錫提供13.5 nm之極遠紫外光之強吸收。與烷基配位體組合，金屬亦提供193 nm波長之紫外光之強吸收。錫亦提供電子束輻射之良好吸收。所吸收之能量藉由金屬有機物相互作用來調節，該等相互作用可導致切斷金屬配位體鍵及對材料特性之所需控制。儘管如此，可引入其他金屬組合物以進一步影響吸收特性及整體抗蝕劑效能。如上文所提及，通常引入如MX_n之其他非錫金屬，其中X為具有可水解金屬鍵之配位體。

使用具有伴隨可水解金屬鍵之配位體之前驅體化合物可簡化前驅物溶液之製備，此係由於原位水解避免產生已定義之水解產物所需之諸多合成及分離步驟。特定言之，有機錫氧化物氫氧化物水解產物之溶液相水解及後續縮合及分離可涉及在反應期間之顯著的可溶性變化，以使得避免基於此溶液之步驟避開潛在地困難製程步驟。在前驅物組合物之成分包含分別經水解之組分的某種程度上，此特定組分可使用基於溶液之水解獲得，諸如使用鹼催化水性溶液，如'839申請案中所描述。通常可購買或自合適的起始材料合成具有具可水解金屬鍵之配位體的組分(例如，自鹵化錫組合物或四(二烷基醯胺基)錫組合物)，如實例中所描述。

前驅物溶液形成及塗層特性

可基於前述部分中所描述之組合物來調配一系列前驅物溶液。前驅物組合物通常具有涉及一定程度之水解敏感金屬配位體鍵之通用性。對於具有充足蒸氣壓之前驅體化合物而言，可替代性地在塗層中進行原位水解或作為氣相沈積製程之部分。用於溶液沈積之前驅物溶液通常包含錫陽離子及視情況選用之有機溶劑中之一或多種非錫金屬陽離子。

可選擇溶液中之配位體穩定之金屬陽離子之濃度以提供用於特定溶液沈積方法之適合溶液特性，該等方法諸如旋塗、狹縫塗佈、浸塗、噴塗或噴霧塗佈或列印，且經設計以在移除至少部分溶劑後形成塗層組合物且在輻射及/或熱處理、暴露於電漿或類似製程後形成由錫氧化物主導之最終無機固體。

藉由基於烷基穩定化配位體及有機溶劑之前驅物溶液，可將氧化之進展控制為用於首先將溶液處理成塗層材料且接著經由在塗佈期間用環境水蒸氣水解及縮合反應物及/或在塗佈之後水解及縮合來處理成具有有機配位體之最終金屬氧化物組合物之程序的部分。如本文所描述，烷基配位體，尤其分支鏈烷基配位體及/或呈相對於金屬之特定化學劑量之烷基配位體之組合可用以提供顯著控制以將溶液處理成有效輻射抗蝕劑組合物。基於醇類之溶劑之處理可涉及自具有可水解金屬鍵之起始配位體之醇部分的或完全的取代烷氧基配位體，但此取代可不以任何明顯的方式更改後續處理。

可基於錫離子莫耳濃度且可經由相對於錫之金屬之莫耳分數值相應地所指定之任何其他金屬之濃度來適宜地指定前驅物溶液濃度。一般而言，前驅物溶液包含約0.005 M至約1.4 M之錫陽離子，在另外的實施例中

約0.02 M至約1.2 M且在額外實施例中約0.1 M至約1.0 M之錫陽離子。前驅物溶液中之總的非錫金屬通常可在總金屬離子之約0.025莫耳%至約10莫耳%、且在另外的實施例中在總金屬離子之約10莫耳%至約50莫耳%之範圍內。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之錫陽離子之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

一般而言，可將所需水解產物化合物溶解於有機溶劑中，例如，醇類、芳族及脂族烴、酯類或其組合。特定言之，適合的溶劑包括(例如)：芳族化合物(例如，二甲苯、甲苯)、醚類(苯甲醚、四氫呋喃)、酯類(丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯)、醇類(例如，4-甲基-2-丙醇、1-丁醇、甲醇、異丙醇、1-丙醇)、酮類(例如，甲基乙基酮)、其混合物及其類似物。一般而言，有機溶劑之選擇可受其他處理材料之可溶性參數、揮發性、可燃性、毒性、黏度及可能的化學相互作用影響。在溶解且合併溶液之組分之後，由於部分的原位水解、水合作用及/或縮合，物質之特徵可變化。當在本文中提及溶液之組合物時，參考係指添加至溶液之組分，此係由於複雜調配物可進行溶劑分解及配位體複分解，或在溶液中產生可能未經良好表徵之金屬多核物質。對於某些應用而言，需要有機溶劑具有不低於約10°C、在另外的實施例中不低於約20°C且在另外的實施例中不低於約25°C之閃燃點，及在20°C下不超過約10 kPa、在一些實施例中不超過約8 kPa且在另外的實施例中不超過約6 kPa之蒸氣壓。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之閃燃點及蒸氣壓之額外範圍經涵蓋且其在本發明內。

可選擇前驅物溶液中之物質之濃度以達成溶液之所需物理特性。特定言之，更低的濃度總體而言可導致用於諸如旋塗之某些塗佈方法的溶液

之所需特性，該等方法可使用合理的塗佈參數達成更薄的塗層。使用更薄的塗層以達成超精細圖案化以及以減少材料成本可為所需的。一般而言，濃度可經選擇以適用於所選塗佈方法。在下文中進一步描述塗層特性。

一般而言，可使用適合於正經形成的材料之體積之合適混合裝置來較佳地混合前驅物溶液。適合的過濾可用於移除任何污染物或不適當溶解之其他組分。在一些實施例中，形成可經合併以自組合形成前驅物溶液之單獨溶液可為所需的。具體而言，可形成包含上文式(1)中所指示之化合物中之一或多者的單獨溶液。一般而言，可很好地混合單獨溶液或經合併溶液。可將所得溶液稱作穩定金屬陽離子溶液。

可相對於與起始溶液相關之變化來評估前驅物溶液之穩定性。具體而言，若相分離伴隨較大溶劑顆粒之產生而出現或若溶液失去其進行形成所需圖案之能力，則溶液已失去穩定性。基於本文中所描述之經改良穩定方法，可在不進行額外混合的情況下穩定溶液至少約一週、在另外的實施例中至少約2週、在其他實施例中至少約4週。一般熟習此項技術者將認識到，穩定時間之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。通常可調配具有足夠的穩定時間之適合溶液以使該溶液可在商業上經發佈為具有合適的保存期。

如本文所描述，已研發供用於減少金屬污染之處理方法。因此，可調配具有極低含量之非錫金屬之前驅物溶液。一般而言，可將全部非故意之金屬濃度分別減少至按重量計不超過約百萬分之1 (ppm)、在另外的實施例中按重量計不超過約十億分之200 (ppb)、在額外實施例中不超過約50 ppb且在其他實施例中不超過約10 ppb之值。在一些實施例中，可能需要添加其他金屬元素以影響處理，且一般可藉由至少約1重量百分比且在一些實施例中至少約2重量百分比之含量來判定此等元素，且因此可區別

於污染物金屬(若適宜)。待減少之金屬污染物特定而言包括鹼金屬及鹼土金屬、Au、Ag、Cu、Fe、Pd、Pt、Co、Mn及Ni。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確含量內之金屬含量之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

產生前驅物溶液及具有低含量金屬污染物之塗層的前述成果描述於'839申請案中。使用用於水解之水蒸氣提供大體上不含金屬污染物之水解反應物，其可進一步有效地形成基於低含量污染物錫組合物之低含量污染物可圖案化塗層。可商業地或經由純化來獲得具有低含量金屬污染物之適合起始材料。

塗層處理及原位水解

可經由沈積並隨後將前驅物溶液處理至所選基板上來形成塗層材料。使用本文中所描述之前驅物溶液，通常在塗佈期間進行一些水解及縮合，且可經由諸如在空氣中加熱之後續處理步驟來完成或進一步後塗佈。基板通常存在塗層材料可沈積於其上之表面，且該基板可包含複數個層，其中該表面與最上層有關。在一些實施例中，可處理該基板表面以製備用於黏附塗層材料之表面。又，可在適當時清潔及/或平整該表面。適合的基板表面可包含任何合理的材料。一些備受關注之基板包括(例如)：矽晶圓、二氧化矽基板、其他無機材料(諸如陶瓷材料)、聚合物基板(諸如有機聚合物)、其複合物及跨越表面及/或在基板之層中的其組合。儘管可使用任何合理的成形結構，但諸如相對較薄之圓柱體結構之晶圓可為適宜的。對於基於其低成本及靈活性之某些應用而言，非聚合物結構上之聚合物基板或具有聚合物層之基板會是所需的，且可基於可用於處理本文中所描述之可圖案化材料之相對較低處理溫度來選擇適合的聚合物。適合的聚

合物可包括(例如)：聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚酯、聚烯烴、其共聚物及其混合物。一般而言，需要具有平坦表面之基板，尤其對於高解析度應用而言。然而，在特定實施例中，基板可具有大體的表面形態，其中抗蝕劑塗層意欲填充或平面化用於特定圖案化應用之特徵。替代地，使用本文中所描述之氣相沈積法，現有表面形態及特徵可保形地塗佈有用於特定圖案化應用之有機錫氧化物氫氧化物光阻。

一般而言，除本文中所揭示之氣相沈積製程以外，亦可使用任何適合的溶液塗佈製程以將前驅物溶液遞送至基板。適合的塗佈方法可包括(例如)：旋塗、噴塗、浸塗、刀口塗佈、列印方法(諸如噴墨列印及網板印刷)及其類似者。儘管當前可自列印或其類似者獲得之解析度明顯比自如本文中所描述之可基於輻射之圖案化獲得之解析度之等級更低，但此等塗佈方法中之一些亦在塗佈製程期間形成塗層材料之圖案。

若使用輻射來進行圖案化，則旋塗可為相對均勻地覆蓋基板之所需方法，儘管可存在邊緣效應。在一些實施例中，可以約500 rpm至約10,000 rpm、在另外的實施例中約1000 rpm至約7500 rpm且在其他實施例中約2000 rpm至約6000 rpm之速率旋轉晶圓。可調整旋轉速度以獲得所需塗層厚度。可進行約5秒至約5分鐘且在另外的實施例中約15秒至約2分鐘之時間的旋塗。起始低速旋轉(例如，以50 rpm至250 rpm)可用以進行跨越基板之起始體積之組合物之塗佈。可用水或其他適合的溶劑進行背側沖洗、邊緣珠粒移除步驟或其類似者以移除任何邊緣珠粒。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之旋塗參數之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

塗層厚度通常可為前驅物溶液濃度、黏度及旋塗之旋轉速度之函

數。對於其他塗佈製程而言，通常亦可經由選擇塗佈參數來調整厚度。在一些實施例中，使用較薄塗層以促進在後續圖案化製程中形成較小及高解析特徵可為所需的。舉例而言，乾燥後之塗層材料可具有以下平均厚度：不超過約10微米、在其他實施例中不超過約1微米、在另外的實施例中不超過約250奈米(nm)、在額外實施例中約1奈米(nm)至約50 nm、在其他實施例中約2 nm至約40 nm且在一些實施例中約3 nm至約25 nm。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之厚度之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。可使用x射線反射之非接觸方法及/或基於薄膜之光學特性之橢圓偏振測量法來評估厚度。一般而言，塗層為相對均勻的以促進處理。在一些實施例中，塗層厚度之變量不超過平均塗層厚度之 $\pm 50\%$ 、在另外的實施例中不超過 $\pm 40\%$ 且在其他實施例中不超過相對於平均塗層厚度之約 $\pm 25\%$ 。在一些實施例中，諸如較大基板上之高均勻度塗層，可用1公分的邊緣排除來評估塗層均勻度之評估，亦即，不針對在1公分邊緣內之塗層之部分來評估塗層均勻度。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

塗佈製程自身可導致部分溶劑之蒸發，此係由於諸多塗佈製程形成具有較大表面積及/或刺激蒸發之溶液之移動之塗層材料之液滴或其他形式。隨著材料中之物質之濃度增加，溶劑之損耗意欲增加塗層材料之黏度。塗佈製程期間之目標可為移除足夠的溶劑以穩定用於進一步處理之塗層材料。反應性物質可在塗佈或後續加熱期間縮合以形成水解產物塗層材料。

一般而言，在輻射暴露之前，可在大氣濕度之存在下暴露及視情況加熱塗層材料以水解前驅物組合物中之可水解金屬鍵，及/或進一步餾出

溶劑並促進塗層材料之密化。原位水解後之塗層材料通常可基於將氧-氫氧配位體結合至金屬來形成聚合金屬側氧基-羥基網狀結構，其中該等金屬亦具有一些烷基配位體或由具有烷基配位體之多核金屬側氧基/羥基物質構成之分子固體。

可相對於或可不相對於經加熱之塗層材料之精確化學計量及/或塗層材料中剩餘溶劑之特定量來定量地控制水解/溶劑移除製程。另外，本文所表達之調配物及組合物可含有一些額外的水，無論直接鍵結至Sn或作為鍵結氫之網狀結構之組分。通常可進行所得塗層材料特性之實驗評估以選擇對圖案化製程有效之處理條件。儘管該製程之成功應用可不需要加熱，但加熱經塗佈基板以加速處理及/或以增加製程之可再生性及/或以促進水解副產物(諸如胺類及/或醇類)之氣化可為所需的。在將加熱應用於移除溶劑之實施例中，可將塗層材料加熱至約45°C至約250°C且在另外的實施例中約55°C至約225°C之溫度。用於溶劑移除之加熱通常可進行至少約0.1分鐘、在另外的實施例中約0.5分鐘至約30分鐘且在額外實施例中約0.75分鐘至約10分鐘。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之加熱溫度及時間之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。作為熱處理、水解及緻密化塗層材料之結果，塗層材料可展現折射率及輻射吸收增加而無明顯的對比度損失。

基於蒸氣之塗層形成

包含具有實質上不可水解Sn鍵之R基團及具有可水解Sn鍵之X配位體之前驅體化合物之研發經開發用於可輻射圖案化有機錫氧化物氫氧化物塗層之氣相沈積之研發。特定言之，相對高的蒸氣壓及諸如列於表1中之彼等的諸多 $R_nSnX_{(4-n)}$ 化合物之反應度，使得可能使用用於沈積有機錫氧化

物氫氧化物薄膜光阻之氣相沈積法。經由自環境大氣壓將呈氣相之可水解前驅物引入封閉之反應器中，可將水解作為沈積製程之部分來進行，亦即化學氣相沈積。可能的氣相沈積法包括化學氣相沈積(CVD)、原子層沈積(ALD)及其變體，此前已採用諸多該等氣相沈積法以沈積無機金屬氧化物及具有金屬烷基醯胺、烷氧化物及鹵化物前驅物之氮化物薄膜，[1至4]包括來自Sn(NMe₂)₄.[5]之SnO₂。為進行氣相沈積，通常一或多種含金屬之前驅物與諸如H₂O、H₂O₂、O₃、O₂或CH₃OH之小分子氣相試劑反應或多次反應，該等試劑充當用於產生氧化物及氧化物氫氧化物之O及H來源。必要時，亦可進行物理氣相沈積法，其中具有伴隨可水解Sn鍵之配位體之前驅物組合物在塗層形成後藉由氣相沈積且隨後該等鍵水解，但對於氣相處理而言，在沈積期間水解/氧化通常可更加有效。

表1

化合物	蒸氣壓(托)	溫度(°C)
^t BuSn(NEt ₂) ₃	0.3	95
^t BuSn(NMe ₂) ₃	0.3	55
^t BuSn(O ^t Bu) ₃	3.5	~82
ⁱ PrSn(NMe ₂) ₃	1.4	53
Sn(NEt ₂) ₄	0.5	110
Sn(NMe ₂) ₄	0.1	~54
Sn(O ^t Bu) ₄	0.3	65
Sn(O ^t Am) ₄	2	120
MeSn(O ^t Bu) ₃	0.1	~57
ⁿ BuSn(O ^t Bu) ₃	0.9	100
ⁿ BuSn(NMe ₂) ₃	0.05	80

在CVD方法中，兩種或多於兩種反應物氣體通常混合在基板表面附近之腔室中。因此，可將足夠的穩定性設計至反應條件中以控制不適宜之氣相反應及凝核。分別並依序引入至反應腔室之ALD前驅物通常與化學吸

附之共前驅物或浸透基板表面之分解產物反應。 $R_nSnX_{(4-n)}$ 前驅物之所需特徵包括(例如)：用於該系統中之氣相輸送之足夠的揮發性、防止過早分解之熱穩定性及與共前驅物反應以在指定製程條件下產生目標產物之合適反應性。可選擇反應腔室中之壓力及溫度以控制反應過程。

一般而言，可使用蒸氣之流動、噴霧及/或直接液體注入將具有相對較低蒸氣壓之前驅物引入至氣化腔室中。可使用閃蒸器以將受控量之前驅物蒸氣引入至反應腔室中以相應地控制腔室中之反應過程。可經由單獨進口將驅動水解/氧化之第二反應物引入至腔室中。商用CVD裝置可適合於此用途或可使用特定設備。為促進沈積，可取決於前驅物特性而加熱或可冷卻基板。可以依序及連續流動方案以合適的容量將諸如 N_2 、Ar或其類似者之惰性氣體用作載氣、純化氣體或壓力調節氣體。

如所展示，一系列 $R_nSnX_{(4-n)}$ 化合物(其中 $n=0$ 、1或2)或其組合如本文中所論述藉由在溶液中水解或原位水解來產生有機錫氧化物氫氧化物光阻，其亦可適合於氣相沈積具有所需特性之有機錫氧化物氫氧化物光阻。適用之X配位體包括烷基醯胺基及二烷基醯胺基、氯、烷基側氧基、或烴基、矽側氧基、矽烷基醯胺基、二矽烷基醯胺基、芳基側氧基、疊氮基、醯胺基、脒基或與烴基R基團組合之其氟化類似物，該等基團包括直鏈及分支鏈烷基、環烷基、芳基、烯基、炔基、苯甲基及其氟化衍生物。適合的前驅物可包括(例如)： $(CH_3)_3CSn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_3)_2CHSn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_3)_2(CH_3CH_2)CSn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_2)_2CHSn(NMe_2)_3$ 、 $CH_3Sn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_2)_3CHSn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_2)_4CHSn(NMe_2)_3$ 、 $(C_6H_5)CH_2Sn(NMe_2)_3$ 、 $(C_6H_5)(CH_3)CHSn(NMe_2)_3$ 、 $(C_6H_5)(CH_3)CHSn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_3)_2(CN)CSn(NMe_2)_3$ 、 $(CH_3)(CN)CHSn(NMe_2)_3$ 、或 $(CH_3)_3CSn(O^iBu)_3$ 、

$(\text{CH}_3)_2\text{CHSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{CSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{CH}_2)_2\text{CHSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{CH}_2)_3\text{CHSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{CH}_2)_4\text{CHSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 、
 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CHSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 、
 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CHSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{CSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CHSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$
 或熟習此項技術者已知之其他前驅物。另外，諸如 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Sn}(\text{OtBu})_4$ 之 $\text{O}=\text{O}$ 的一或多種氣相前驅體化合物可依序或同時與含有機錫之前驅物反應以更改薄膜中之 $\text{R}:\text{Sn}$ 比率以達成所需圖案化屬性。

因此可經由氣相水解將可水解化合物直接沈積為相應的烷基錫氧化物
 氫氧化物塗層，其可接著經適當地圖案化。氣相沈積之優點可包括(例
 如)：經減小之抗蝕劑膜缺陷密度、經改良之厚度及組合均勻度以及基板
 表面形狀之保形及側壁塗佈。

氣相沈積法用於直接沈積具有通式 $\text{RSnO}_{(3/2-x/2)}(\text{OH})_x$ ($0 < x < 3$) 之有
 機錫氧化物氫氧化物且可在一些實施例中包含連接至單獨的經加熱鼓泡器
 容器之惰性氣體源。第一容器含有足夠蒸氣壓之液態烷基參(二烷基鹼胺
 基)錫化合物以產生用於在惰性載氣中輸送之適合分壓。第二容器含有液
 態水或水/醇類混合物。藉由控制容器溫度、惰性氣體流動速率及總的系
 統壓力，將氣相 $\text{RSn}(\text{NR}'_2)_3$ 及 H_2O 分別輸送至腔室，該腔室抽空至 < 約 0.1
 托、更一般而言約 0.01 托至約 25 托且在一些常壓 CVD 壓力中 > 25 托。本文
 中之前驅物混合並反應以在基板上沈積有機錫氧化物氫氧化物。可加熱基
 板及/或腔室及/或蒸氣以促進基板表面上之反應及沈積。在一些實施例中
 反應溫度低於約 200°C 可所需的，以限制錫化合物之脫烷及/或以防止氧化
 物氫氧化物之過度脫水及縮合。此氧化物氫氧化物之形成可降低暴露與未
 暴露區域之間的光阻溶解速率對比度。在各種實施例中通常可將氣體、腔

室壁及/或基板加熱至約40°C至約175°C且在另外的實施例中約50°C至約160°C之溫度。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之壓力及溫度之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。在類似的關聯製程中，可交替合適的持續時間及頻率之水蒸氣、惰性氣體及 $\text{RSn}(\text{NR}'_2)_3$ 之脈衝以使得能夠實現ALD法之受限表面吸附及常用反應方案。

圖案化及經圖案化之結構特性

水解、縮合及乾燥後，可使用輻射精細地圖案化塗層材料。如上文所提及，前驅物溶液之組合物且因此相應塗層材料可經設計用於充分吸收輻射之所需形式。輻射之吸收產生可破壞金屬與烷基配位體之間的鍵之能量，以使得至少一些烷基配位體不再可用以使材料穩定。視製程變量及此類產物之標識而定，包括烷基配位體或片段之輻射分解產物可擴散出薄膜或不可擴散出薄膜。隨著足夠量之輻射的吸收，經暴露塗層材料縮合，亦即形成增強型金屬側氧基-羥基網狀結構，其可涉及自環境大氣壓吸收之額外的水。通常可根據所選圖案遞送輻射。在具有經輻射區域及未經輻射區域之塗層材料中將輻射圖案轉換成相應圖案或潛影。經輻射區域包含經化學地更改之塗層材料，且未經輻射區域通常包含成形塗層材料。如下文所提及，可在顯影塗層材料時形成極光滑邊緣，同時移除未經輻射之塗層材料或替代地選擇性移除經輻射之塗層材料。

通常可經由光罩將輻射導引至經塗佈基板或可跨越基板可控制地掃描輻射束。一般而言，輻射可包含電磁輻射、電子束(β 輻射)或其他適合輻射。一般而言，電磁輻射可具有所需波長或波長之範圍，諸如可見光輻射、紫外線輻射或x射線輻射。對於輻射圖案而言有用之解析度通常取決於輻射波長，且通常可以更短之波長輻射來達成更高解析度之圖案。因

此，使用紫外光、x射線輻射或電子束以達成尤其高解析度之圖案可為所需的。

遵循以引用的方式併入本文中之國際標準ISO 21348 (2007)，紫外光在大於或等於100 nm及小於400 nm之波長之間延伸。可將氟化氬雷射用作248 nm紫外光之來源。可在公認的標準下以若干方式細分紫外線範圍，諸如極遠紫外線(EUV)自大於或等於10 nm至小於121 nm且遠紫外線(FUV)自大於或等於122 nm至小於200 nm。可將來自氬氟化物雷射之193 nm線用作FUV中之輻射源。已將EUV光用於13.5 nm之微影，且此光產生自使用高能量雷射或放電脈衝激發之Xe或Sn電漿源。可自大於或等於0.1 nm至小於10 nm來界定軟x射線。

電磁輻射的量可由通量或劑量表徵，該通量或劑量由歷經暴露時間之整合輻射通量界定。適合的輻射通量可為約1 mJ/cm²至約150 mJ/cm²、在另外的實施例中約2 mJ/cm²至約100 mJ/cm²，且在另外的實施例中約3 mJ/cm²至約50 mJ/cm²。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之輻射通量之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

伴隨電子束微影，電子束通常誘發二次電子，該等二次電子通常改質經輻射之材料。解析度可至少部分隨材料中之二次電子之範圍而變化，其中通常認為較高解析度由更短範圍之二次電子引起。基於使用本文中所描述之無機塗層材料用電子束微影可達成之高解析度，無機材料中之二次電子之範圍受到限制。電子束可由射束之能量表徵，且適合的能量可在約5 V至約200 kV (千伏)且在另外的實施例中約7.5 V至約100 kV之範圍內。30 kV下之接近度校正射束劑量可在約0.1微庫侖/平方公分至約5微庫侖/平方公分(mC/cm²)、在另外的實施例中約0.5 μC/cm²至約1 mC/cm²且在其

他實施例中約 $1\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 至約 $100\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之範圍內。一般熟習此項技術者可基於本文中之教示在其他射束能量下計算相應的劑量且將認識到上述明確範圍內之電子束特性之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

基於塗層材料之設計，在具有經縮合塗層材料之經輻射區域與具有實質上完整有機配位體之未經輻射塗層材料之間可存在較大的材料特性之對比度。已發現可用後輻射加熱處理來改良給定劑量下之對比度，儘管在一些實施例中可在無後輻射加熱處理之情況下達成令人滿意的結果。暴露後熱處理似乎使經輻射塗層材料退火以增加其縮合而不基於有機配位體-金屬鍵之熱破壞明顯地縮合塗層材料之未經輻射區域。對於使用後輻射熱處理之實施例而言，可在約 45°C 至約 250°C 、在額外實施例中約 50°C 至約 190°C 且在另外的實施例中約 60°C 至約 175°C 之溫度下進行後輻射熱處理。後暴露加熱通常可進行至少約0.1分鐘、在另外的實施例中約0.5分鐘至約30分鐘且在額外實施例中約0.75分鐘至約10分鐘。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之後輻射加熱溫度及時間之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。材料特性中之此高對比度進一步促進如以下部分中所描述之顯影之後的圖案中之具有光滑邊緣的高解析度線之形成。

在用輻射暴露後，塗層材料以經輻射區域及未經輻射區域經圖案化。參見圖1及圖2，展示包含基板102、薄膜103及經圖案化塗層材料104之經圖案化結構100。經圖案化塗層材料104包含經輻射塗層材料之區域110、112、114、116及未經輻射塗層材料之未經縮合區域118、120、122。藉由經縮合區域110、112、114、116及未經縮合區域118、120、122所形成之圖案呈現塗層材料中之潛影，且在以下部分中論述潛影之顯影。

顯影及經圖案化結構

影像之顯影涉及使包括潛影之經圖案化塗層材料與顯影劑組合物接觸以移除未經輻射塗層材料來形成負像或移除經輻射塗層來形成正像。使用本文中所描述之抗蝕劑材料，通常可使用合適的顯影溶液且通常基於同一塗層進行具有所需解析度之有效負圖案化或正圖案化。特定言之，至少部分縮合經輻射區域以增加金屬氧化物特徵，以使得經輻射材料對藉由有機溶劑之溶解具有耐受性，同時未經輻射組合物保持可溶於有機溶劑中。提及經縮合塗層材料係指在相對於原始材料增加該材料的氧化物特徵的意義上至少部分縮合。另一方面，歸因於該材料之疏水性，未經輻射材料較不可溶於弱鹼水溶液或弱酸水溶液，因此鹼性水溶液可用以移除經輻射材料，同時維持未經輻射材料之正圖案化。

具有有機穩定配位體之塗層組合物產生本身疏水之材料。輻射以破壞至少一些有機金屬鍵將材料轉化成較不疏水，亦即更親水之材料。特徵中之此變化在經輻射塗層與未經輻射塗層之間提供明顯的對比度，其提供對同一抗蝕劑組合物執行正型圖案化及負型圖案化之能力。具體而言，使經輻射塗層材料在一定程度下縮合成更多的金屬氧化物組合物；然而，通常在無明顯加熱情況下的縮合程度係中度的，以致經輻射材料可相對簡單地利用適宜的顯影試劑顯影。

參見圖3及圖4，相對於負成影，已經由與顯影劑接觸來顯影展示於圖1及圖2中之結構之潛影以形成經圖案化結構130。在該影像顯影之後，經由開口132、134、135沿頂部表面暴露基板102。開口132、134、135分別地位於未經縮合區域118、120、122之位置處。參見圖5及圖6，相對於正成影，已顯影展示於圖1及圖2中之結構之潛影以形成經圖案化結構

140。經圖案化結構140具有經圖案化結構130之共軛像。經圖案化結構140具有暴露在經輻射區域110、112、114、116之位置處的基板102，該等位置經顯影以形成開口142、144、146、148。

對於負成影而言，顯影劑可為有機溶劑，諸如用以形成前驅物溶液之溶劑。一般而言，顯影劑選擇可受與塗層材料有關之可溶性參數、經輻射及未經輻射以及顯影劑揮發性、可燃性、毒性、黏度及與其他處理材料之可能的化學相互作用影響。特定言之，適合的顯影劑包括(例如)：芳族化合物(例如，苯、二甲苯、甲苯)、酯類(例如，丙二醇單甲基乙酸酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸正丁酯、丁內酯)、醇類(例如，4-甲基-2-戊醇、1-丁醇、異丙醇、1-丙醇、甲醇)、酮類(例如，甲基乙基酮、丙酮、環己酮、2-庚酮、2-辛酮)、醚類(例如，四氫呋喃、二噁烷、苯甲醚)及其類似物。可進行顯影約5秒至約30分鐘、在另外的實施例中約8秒至約15分鐘且在額外實施例中約10秒至約10分鐘。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

對於正成影而言，顯影劑通常可為酸性水溶液或鹼性水溶液。在一些實施例中，水性鹼可用以獲得更清晰之影像。為減少來自顯影劑的污染，使用並不具有金屬原子之顯影劑可為所需的。因此，季銨氫氧化物組合物(諸如四乙基銨氫氧化物、四丙基銨氫氧化物、四丁基銨氫氧化物或其組合)作為顯影劑係為所需的。一般而言，備受關注之季銨氫氧化物可由式 R_4NOH 表示，其中 R =甲基、乙基、丙基、丁基或其組合。通常可用當前常用於聚合物抗蝕劑之同一顯影劑來顯影本文中所描述之塗層材料，尤其四甲基銨氫氧化物(TMAH)。商業TMAH可以2.38重量百分比獲得，且此濃度可用於本文中所描述之處理。另外，可使用經混合之四烷基季銨

氫氧化物。一般而言，顯影劑可包含約0.5重量百分比至約30重量百分比、在另外的實施例中約1重量百分比至約25重量百分比且在其他實施例中約1.25重量百分比至約20重量百分比之四烷基銨氫氧化物或類似季銨氫氧化物。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之顯影劑濃度之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。

除基本顯影劑組合物以外，顯影劑可包含額外的組合物以促進顯影處理。適合的添加劑包括(例如)：具有由銨、d-封端金屬陽離子(鉛、鋯、鐳或其類似者)、f-封端金屬陽離子(銻、鎢或其類似者)、p-封端金屬陽離子(鋁、錫或其類似者)、鹼金屬(鋰、鈉、鉀或其類似者)及其組合組成之群中選出之陽離子的溶解鹽；及具有由氟離子、氯離子、溴離子、碘離子、硝酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、矽酸鹽、硼酸鹽、過氧化物、丁醇鹽、甲酸鹽、草酸鹽、乙二胺四乙酸(EDTA)、鎢酸鹽、鉬酸鹽或其類似者及其組合組成之群中選出之陰離子的溶解鹽。其他可能適用之添加劑包括(例如)：分子螯合劑，諸如多元胺、醇胺、胺基酸、羧酸或其組合。若存在視情況選用之添加劑，則顯影劑可包含不超過約10重量百分比之添加劑且在另外的實施例中不超過約5重量百分比之添加劑。一般熟習此項技術者將認識到，上述明確範圍內之添加劑濃度之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。添加劑可經選擇以改良對比度、敏感度及線寬粗糙度。顯影劑中之添加劑亦可抑制金屬氧化物顆粒之形成及沈澱。

藉由較弱顯影劑(例如，較低濃度之水性顯影劑、經稀釋之有機顯影劑或其中塗層具有較低顯影速率之組合物)，更高溫度之顯影處理可用於提高處理之速率。藉由較強的顯影劑，顯影處理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，可將顯影之溫度調整在符合溶劑之

揮發性的合適值之間。另外，可在顯影期間用超音波來分散靠近顯影劑塗層界面之具有經溶解塗層材料的顯影劑。

可使用任何合理的方法將顯影劑應用於經圖案化塗層材料。舉例而言，可將顯影劑噴塗至經圖案化之塗層材料上。又，可使用旋塗。對於自動化處理而言，可使用覆液法，該方法涉及以固定形式將顯影劑傾倒至塗層材料上。視需要，旋轉沖洗及/或乾燥可用以完成顯影處理。適合的沖洗溶液包括(例如)：用於負圖案化之超純水、甲醇、乙醇、丙醇及其組合及用於正圖案化之超純水。在顯影影像之後，將塗層材料安置於基板上作為圖案。

在完成顯影步驟後，可熱處理塗層材料以進一步縮合材料其以進一步脫水、密化或自材料移除殘餘顯影劑。對於將氧化物塗層材料併入至最終器件中之實施例而言，此熱處理可為尤其合乎需要的，儘管對於將塗層材料用作抗蝕劑之一些實施例而言可能需要進行熱處理且若促進進一步圖案化之塗層材料之穩定性為合乎需要的，則最終移除。特定言之，可在經圖案化塗層材料呈現蝕刻選擇性之所需水平的條件下進行經圖案化塗層材料之烘烤。在一些實施例中，可將經圖案化塗層材料加熱至約100°C至約600°C、在另外的實施例中約175°C至約500°C且在額外實施例中約200°C至約400°C之溫度。加熱可進行至少約1分鐘、在其他具體實例中約2分鐘至約1小時、在另外的實施例中約2.5分鐘至約25分鐘。可在空氣、真空或惰性氣體環境(諸如Ar或N₂)中進行加熱。一般熟習此項技術者應認識到，在上述明確範圍內之用於熱處理之溫度及時間之額外範圍經涵蓋且係在本發明內。同樣，出於類似目的亦可採用包括毯覆式UV暴露或暴露於諸如O₂之氧化電漿之非熱處理。

藉由習知有機抗蝕劑，若結構之縱橫比(高度除寬度)變得太大，則結構易發生圖案崩壞。圖案崩壞可與較高縱橫比結構之機械不穩定性相關以使得與處理步驟相關之力(例如，表面張力)扭曲結構元件。較低縱橫比結構相對於潛在的扭曲力更加穩定。藉由本文中所描述之可圖案化塗層材料，由於其較高抗蝕刻性及有效地處理具有塗層材料之更薄層之結構的能力，可在不需要較高縱橫比之經圖案化塗層材料的情況下完成經改良圖案化。因此，在不借助經圖案化塗層材料中之較高縱橫比形狀的情況下已形成極高解析度特徵。

所得結構可具有具極低線寬粗糙度之銳邊。特定言之，除減少線寬粗糙度之能力以外，高對比度亦允許在特徵之間形成小特徵及空間以及形成極好解析之二維圖案(例如，尖銳拐角)之能力。因此，在一些實施例中，鄰近結構之鄰接線性段可具有不超過約60 nm (30 nm半間距)、在一些實施例中不超過約50 nm (25 nm半間距)且在另外的實施例中不超過約34 nm (17 nm半間距)之平均間距(半間距)。間距可藉由設計來評估並用掃描電子顯微法(SEM) (諸如藉由自上而下之影像)來確認。如本文中所使用，間距係指空間間隔，或重複結構元件之中心至中心的距離，且如本領域中通常所使用，半間距為間距之一半。亦可相對於特徵之平均寬度描述圖案之特徵尺寸，通常脫離拐角或其類似者來評估該尺寸。又，特徵可指材料元件之間及/或材料元件之空隙。在一些實施例中，平均寬度可為不超過約25 nm、在另外的實施例中不超過約20 nm且在額外實施例中不超過約15 nm。平均線寬粗糙度可為不超過約5 nm、在一些實施例中不超過約4.5 nm且在另外的實施例中約2.5 nm至約4 nm。藉由自上而下的SEM影像之分析來評估線寬粗糙度以推導距平均線寬之 3σ 偏差。平均值分別地

含有高頻及低頻粗糙度，亦即短相關長度及長相關長度。有機抗蝕劑之線寬粗糙度主要由長相關長度表徵，而本發明之有機金屬塗層材料展現明顯地更短的相關長度。在圖案轉印製程中，可在蝕刻製程期間修勻短相關粗糙度，從而產生更高保真度之圖案。一般熟習此項技術者將認識到，在上述明確範圍內之間距、平均寬度及線寬粗糙度經涵蓋且係在本發明內。基於此等製程，圖案化可經調試以形成諸如電子積體電路之各種器件，通常經由重複之圖案化製程以形成適當地層狀結構，諸如電晶體或其他組件。

晶圓產量實質上為針對在大量半導體製造中實施之EUV微影術之限制因素且與圖案化給定特徵之所需劑量直接相關。然而，儘管存在化學策略以減少成影劑量，但在特徵大小及間距 $<50\text{ nm}$ 之EUV光阻下通常觀測列印目標特徵所需之成影劑量與特徵大小均勻度(諸如LWR)之間的負相關性，藉此限制最終器件可操作性及晶圓產率。然而，已發現本文中所描述之前驅物、前驅物溶液及光阻膜避免此限制且能夠在大致的劑量範圍內減少EUV成影劑量而不伴隨增加LWR。當在類似條件下處理時，藉由利用包含如以下實例中詳述之在塗佈及烘烤步驟期間原位水解之 $R_nSnX_{(4-n)}$ 及 SnX_4 之摻合物的前驅物溶液，相對於衍生自經預水解之有機錫氧化物氫氧化物化合物之混合物(如'839申請案中所描述製備)的光阻薄膜觀測到在相等或更低LWR下 $>30\%$ 之劑量減少。

基於以下實例中所描述之經改良製程，可相應地表徵塗層材料之經改良特性。舉例而言，沿表面包含無機半導體層及輻射敏感塗層材料之基板可用波長為 13.5 nm 之EUV光以 32 nm 間距上 16 nm 線之圖案進行圖案化。為評估塗層材料，用以達成 16 nm 之臨界尺寸之劑量可連同可達成之線寬粗糙度(LWR)一起評估。經改良塗層可以約 8 mJ/cm^2 至約 25 mJ/cm^2

之劑量及不超過約4 nm之線寬粗糙度來達成16 nm之臨界尺寸。將SuMMIT分析軟體(EUV技術公司)用於自SEM影像擷取抗蝕劑臨界尺寸(CD)及線寬粗糙度(LWR)。

在另外的實施例中，可根據成膠凝劑量值來表示經改良圖案化能力。包含基板及輻射敏感塗層(其包含烷基金屬氧化物氫氧化物)之結構可具有不超過約6.125 mJ/cm²且在另外的實施例中約5.5 mJ/cm²至約6 mJ/cm²之成膠凝劑量(D_g)。在以下實例中解釋成膠凝劑量之評估。

參考文獻(以引用的方式併入本文中)：

- 1) Maeng, W. J.; Pak, S. J.; Kim, H. J. *Vac. Sci. Tech B*. 2006, **24**, 2276.
- 2) Rodríguez-Reyes, J. C. F.; Teplyakov, A. V. *J. Appl. Phys.* 2008, **104**, 084907.
- 3) Leskelä, M.; Ritala, M. *Thin Solid Films* 2002, **409**, 138.
- 4) Leskelä, M.; Ritala, M. *J. Phys. IV* 1999, **9**, Pr8-852.
- 5) Atagi, L. M.; Hoffman, D. M.; Liu, J. R.; Zheng, Z.; Chu, W. K.; Rubiano, R. R.; Springer, R. W.; Smith, D. C. *Chem. Mater.* 1994, **6**, 360.

實例

實例1-用於原位水解之前驅物之製備

此實例係關於適合於原位水解以形成有機錫氧化物氫氧化物塗層之有機錫鹽胺基化合物之形成。

仿效報告於Hänssgen, D.; Puff, H.; Beckerman, N. *J. Organomet. Chem.* 1985, **293**, 191 (其以引用的方式併入本文中)中之方法合成前驅物

第三丁基參(二乙醯胺基)錫($\text{tBuSn}(\text{NEt}_2)_3$ ，下文P-1)。四(二乙醯胺基)錫及 tBuLi 試劑係購自Sigma-Aldrich且不經進一步純化即使用。在 -78°C 下在無水己烷(Sigma-Aldrich)中使試劑以化學計量定量反應。經由過濾移除經沈澱之胺化鋰鹽並用己烷沖洗產物，且在真空下去除溶劑。在真空(95°C 下約0.3托)下蒸餾粗產物。

藉由稱重30 mL琥珀色玻璃瓶中之1.177 g (3.0 mmol)之P-1在填充有Ar之手套工作箱中製備溶液，且接著添加15 mL之無水4-甲基-2-戊醇(在3A分子篩上乾燥24 h)。封蓋並攪動該瓶。在塗佈之前將1份此儲備溶液稀釋在2.85份(體積)無水4-甲基-2-戊醇中。

在惰性氛圍下合成前驅物異丙基參(二甲基胺基)錫($\text{iPrSn}(\text{NMe}_2)_3$ ，下文P-2)且隨後溶解於甲苯中以形成抗蝕劑前驅物溶液。在氬氣下，1 L之Schlenk經調適之圓底燒瓶充有 LiNMe_2 (81.75 g，1.6 mol，Sigma-Aldrich)及無水己烷(700 mL，Sigma-Aldrich)以形成漿液。添加較大攪拌棒且密封容器。正氬氣壓下之加料漏斗經由沖洗充有 iPrSnCl_3 (134.3 g，0.5 mol，Gelest)且接著附接至反應瓶。使反應瓶冷卻至 -78°C 且接著逐滴添加 iPrSnCl_3 歷經2小時之時間段。使反應升溫至室溫隔夜同時攪拌。反應產生副產物固體。在靜置之後，經由串聯套管過濾器在正氬氣壓下過濾固體。接著在真空下移除溶劑，且在減壓下蒸餾殘餘物(50°C 至 52°C ，1.4 mmHg)以得到淡黃色液體(110 g，75%產率)。在Bruker DPX-400 (400 MHz，BBO探針)光譜儀上收集 C_6D_6 溶劑中之餾出物之 ^1H 及 ^{119}Sn NMR光譜。所觀測到之 ^1H 諧振(s，2.82 ppm， $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ；d，1.26 ppm， $-\text{CH}_3$ ；m，1.60 ppm， $-\text{CH}$)匹配所預測之用於 $\text{iPrSn}(\text{NMe}_2)_3$ 之光譜。 -65.4 ppm之基本 ^{119}Sn 諧振與具有單錫環境之主要產物一致；化學位移與報告之單

烷基參(二烷基醯胺基)錫化合物類似。

藉由稱重30 mL琥珀色玻璃瓶中之0.662 g (2.25 mmol)之P-2在填充有Ar之手套工作箱中製備溶液。接著添加15 mL體積之無水甲苯(在3A分子篩上乾燥24 h)以製作儲備溶液(SOL-2)。接著封蓋並攪動該瓶。在塗佈之前將1份此儲備溶液稀釋在3份(體積)無水甲苯中。

實例2-圖案化經原位水解之光阻塗層

此實例展現由實例1之組合物形成之塗層的成功原位水解及後續EUV圖案化。

將薄膜沈積於具有天然氧化物表面之矽晶圓(100 mm直徑)上。在沈積醯胺基前驅物之前，用六甲基二矽氮烷(HMDS)蒸氣底漆處理Si晶圓。以1500 rpm在空氣中將P-1於4-甲基-2-戊醇中之溶液旋塗於基板上並在空氣中在100°C下在加熱板上烘烤2 min以蒸發殘餘溶劑及揮發性水解產物。經由橢圓偏振測量法量測塗佈及烘烤後之薄膜厚度應為約31 nm。

將經塗佈基板暴露於遠紫外線輻射(Lawrence Berkeley National Laboratory Micro Exposure Tool)。使用13.5 nm波長輻射、偶極子照明及0.3之數值孔徑將34 nm間距上17 nm線之圖案投射至晶圓上。接著使經圖案化抗蝕劑及基板在加熱板上在170°C下在空氣中經受暴露後烘烤(PEB) 2 min。接著將經暴露薄膜浸漬於2-庚酮中15秒，接著用同一顯影劑再沖洗15秒以形成負影像，亦即，移除塗層之未經暴露之部分。在顯影之後在150°C下在空氣中進行最後5 min加熱板烘烤。圖7展現16.7 nm抗蝕劑線之SEM影像，該等16.7 nm抗蝕劑線產自由56 mJ/cm²之EUV劑量及經計算2.6 nm之LWR下之34 nm間距上4-甲基-2-戊醇所澆鑄之P-1。

使用與上所述一致的塗佈及烘烤條件用P-2於甲苯中之溶液澆鑄第二

薄膜。使用EUV光將直徑為約500 μm 之50個圓形板之線性陣列投射至晶圓上。調節板暴露時間以用7%之梯度指數將針對各板遞送之EUV劑量自1.38 mJ cm^{-2} 增加至37.99 mJ cm^{-2} 。在上文所述之PEB、顯影及最終烘烤製程之後，將J. A. Woollam M-2000光譜橢偏儀用於量測經暴露之板的殘餘厚度。在圖8中，繪製隨所遞送之EUV劑量而變化的各板之厚度。所得曲線清楚地說明暴露時所生成之負對比度，殘餘薄膜厚度在約0處開始並在大致15.8 mJ cm^{-2} 遞送劑量下達到最大值(成膠凝劑量， D_g)。

實例3-經原位水解之塗層之評估

此實例提供經由用於具有可水解Sn鍵之前驅物之原位水解方法實質上完全水解之證據。

為作對比，製備用於形成輻射敏感塗層之異丙基氧化錫氫氧化物。藉由將6.5 g (24 mmol)之異丙基錫三氯化物快速添加至150 mL之0.5 M NaOH (水溶液)並劇烈攪拌，從而即刻產生沈澱來製備異丙基錫三氯化物($i\text{PrSnCl}_3$ ，Gelest)之固態水解產物。在室溫下攪拌所得混合物1 h且接著經由1號濾紙(Whatman)藉由抽吸過濾。用~25 mL份之DI H_2O 將經保持之固體洗滌三次且接著在真空下(約5托)在室溫下乾燥12 h。經乾燥粉末之元素分析(18.04% C、3.76% H、1.38% Cl；微量分析，Inc.；Wilmington，DE)指示水解異丙基錫三氯化物後基本移除氯離子及 $i\text{PrSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ (其中 $x \approx 1$)之近似水解產物實驗式(下文P-3)。(C₃H₈O₂Sn之計算值為：18.50% C、4.14% H、0.00% Cl)。

藉由將含經乾燥粉末之2-丁酮溶解至約0.25 M之總Sn濃度來製備固態水解產物 $i\text{PrSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ 之溶液。如先前所描述藉由將1.47 g (5.0 mmol)之P-2添加至10 mL之4-甲基-2-戊醇來製備P-2於無水4-甲基-2-戊醇

中之溶液。藉由將各溶液旋塗至25 mm×25 mm之Si晶圓上來鑄造薄膜。以2000 rpm塗佈P-2之溶液，同時以1250 rpm塗佈P-3之溶液。塗佈後，在150 °C下在空氣中烘烤各薄膜2分鐘。醇類可與P-2反應以形成烷氧化物配位體，但在任何情況下，若烷氧化物配位體形成，則此等配位體似乎進一步水解以形成氧化物氫氧化物組合物。

使用如先前技術之裸露基板在Nicolet 6700光譜儀上收集兩個薄膜之傅里葉(Fourier)變換紅外(FTIR)透射光譜。兩個薄膜(圖8)之代表性光譜在性質上極其類似，從而表明在兩種情況下實質上水解並消除來自P-2溶液之醯胺基/烷基側氧基且沈積氧化物氫氧化物。特定言之，2800 cm^{-1} 至3000 cm^{-1} 及1100 cm^{-1} 至1500 cm^{-1} 之區域幾乎一致，從而指示兩個薄膜之間的類似 CH_x 組合物，且不存在實質性C-N物質。

實例4-具有四二烷基醯胺基或第三丁氧基錫化合物之可水解前驅物之製備

此實例描述經混合之可水解前驅體化合物之形成以提供相對於輻射敏感塗層中之金屬之輻射敏感配位體的化學計量之控制。

如實例1中所描述合成第三丁基參(二乙醯胺基)錫。四(二甲基胺基)錫($\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ ，FW=295.01)係購自Sigma-Aldrich且不經進一步純化即使用。

仿效Hampden-Smith等人*Canadian Journal of Chemistry*, 1991, **69**, 121. (其以引用的方式併入本文中)之方法製備錫(IV)第三丁醇鹽($\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ，FW=411.16，下文P-5)：將亞錫氯化物(152 g/0.8 mol)及戊烷(1 L)添加至裝備有磁性攪拌棒之3 L烘乾的圓底燒瓶並用氮氣吹掃。裝配有氮氣壓進口之1 L平衡壓力之加料漏斗充有二乙胺(402 mL/3.9 mol)及戊烷(600 mL)且接著附接至燒瓶，並將該燒瓶浸沒於冰浴中。接著逐滴添

加胺類溶液以使得緩慢回流得以維持。在完成添加胺類後即將含2-甲基-2-丙醇(290 g/3.9 mol)之戊烷(50 mL)添加至加料漏斗並此後逐滴至燒瓶。在攪拌18小時之後，將漿液轉移至不含空氣之經燒結之過濾器燒瓶中且經沈澱之鹽得以移除。在減壓下移除溶劑並蒸餾目標化合物(B.P.=60-62 °C @ 1托)。¹H NMR (C₆D₆) : 1.45 ppm (s) ; ¹¹⁹Sn NMR (C₆D₆) : -371.4 ppm (s)。

藉由經由套管將相應化合物中之各者轉移至含有無水4-甲基-2-戊醇(在4A分子篩上乾燥24 h)之單獨燒瓶中來製備P-1 (^tBuSn(NEt₂)₃，下文S-1)、P-4 (Sn(NMe₂)₄，下文S-2)及P-5 (Sn(O^tBu)₄，下文S-3)之儲備溶液。接著添加額外的乾燥4-甲基-2-戊醇以將溶液稀釋至0.25 M (Sn)之最終濃度。

藉由將41 g之P-1插入至浸沒於異丙醇/乾冰浴中且含有250 mL之甲醇之圓底燒瓶中，同時在磁性攪拌板上攪拌來製備另一儲備溶液S-4。在轉移^tBuSn(NEt₂)₃等分試樣之後，自冰浴移除含有混合物之燒瓶並使其達到室溫。然後，使含有混合物之燒瓶在附接至旋轉式氯化器之水浴中達至50°C且在減壓(10毫托)下去除溶劑直至完全完成溶劑蒸發且獲得黏稠的黃色油狀物。最後，將黃色油狀物溶解於1.0 L之4-甲基-2-戊醇中。在溶劑蒸發且後續熱分解殘餘SnO₂固體之後基於溶液之殘餘質量測定所得溶液具有0.097 M [Sn]之莫耳濃度。

藉由以0、5:1及9:1之體積比將S-1儲備溶液與S-2儲備溶液混合來製備前驅物塗層溶液CS-a、CS-b及CS-c以產生塗層溶液，其中該混合物中之0 (a) 莫耳%、10 (b) 莫耳%及20 (c) 莫耳%之總Sn濃度來源於Sn(NMe₂)₄。在旋塗之前，接著進一步用4-甲基-2-戊醇將此等溶液稀釋至

0.070 M (總Sn)。舉例而言，為製備200 mL之CS-b，將由Sn(NMe₂)₄ (S-2)製備之5.6 mL之儲備溶液添加至由^tBuSn(NEt₂)₃ (S-1)製備之50.4 mL之溶液，劇烈地混合，且用乾燥4-甲基-2-戊醇稀釋至200 mL總體積。前驅物塗層溶液、濃度及組合物之概述呈現於表2中。

藉由以合適體積比將儲備溶液S-4與儲備溶液S-2及S-3混合以使得10莫耳%及20莫耳%之總Sn濃度來源於Sn(NMe₂)₄ (分別為CS-e、CS-f)及Sn(O^tBu)₄ (CS-g，CS-h)並用乾燥4-甲基-2-戊醇稀釋來製備總Sn濃度為0.044 M之前驅物塗層溶液CS-e-h。藉由用乾燥4-甲基-2-戊醇將儲備溶液S-4直接稀釋至0.042 M Sn之最終濃度來製備前驅物塗層溶液CS-d。作為一實例，藉由將72.6 mL之S-4與7.04 mL之S-3混合並用乾燥4-甲基-2-戊醇稀釋至200 mL之總體積來製備200 mL之前驅物塗層溶液CS-e。

表2

前驅物塗層溶液	^t Bu-Sn儲備溶液	總濃度.[Sn] (M)	來自Sn(NMe) ₄ 之Sn mol%	來自Sn(O ^t Bu) ₄ 之Sn mol%
a	1	0.070	0	0
b	1	0.070	10	0
c	1	0.070	20	0
d	4	0.042	0	0
e	4	0.044	10	0
f	4	0.044	20	0
g	4	0.044	0	10
h	4	0.044	0	20

藉由將含有經預水解之第三丁基氧化錫氫氧化物水解產物之甲醇溶液與經預水解之異丙基氧化錫氫氧化物水解產物之4-甲基-2-戊醇溶液混合，且用如'839申請案中所描述之純溶劑將所得混合物稀釋至0.03 M [Sn]

來製備前驅物塗層溶液CS-i。將所得溶液表徵為 $i\text{PrSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ 及 $t\text{-BuSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ 水解產物之摻合物，其中 $t\text{-BuSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ 之分數為相對於Sn總莫耳為40%。

實例5-具有所選含量之輻射敏感配位體之經改造塗層之圖案化

此實例呈現藉由圖案化用如實例4（其展現具有更低輻射劑量之經改良圖案化）中所描述製備之塗層溶液形成之塗層所獲得的結果。

藉由由 $t\text{BuSn}(\text{NEt}_2)_3$ 及一些塗層溶液 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ 製備之實例4的前驅物塗層溶液來沈積第三丁基錫氧化物氫氧化物光阻薄膜，且接著用EUV輻射暴露。將用於EUV對比度曲線之薄膜沈積於具有天然氧化物表面之矽晶圓(100 mm直徑)上。在沈積之前用六甲基二矽氮烷(HMDS)蒸氣底漆處理Si晶圓。根據表1中之說明由 $t\text{BuSn}(\text{NEt}_2)_3$ 製備前驅物塗層溶液CS-a、CS-b及CS-c (0.070 M Sn)且在空氣中以1500 rpm將0莫耳%、10莫耳%及20莫耳%之 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 旋塗於Si基板並在加熱板上在空氣中在100°C下烘烤2 min以除去殘餘溶劑及揮發性水解產物。在塗佈及烘烤後經由橢圓偏振測量法量測之薄膜厚度應為約25 nm至28 nm。

使用勞倫斯伯克利國家實驗室微米暴露工具用EUV光將直徑為約500 μm 之50個圓形板之線性陣列暴露於各晶圓上。調節板暴露時間以藉由7%之梯度指數將針對各板遞送之EUV劑量自1.38 mJ cm^{-2} 增加至37.99 mJ cm^{-2} 。在暴露之後，使晶圓在加熱板上在空氣中在170°C下經受暴露後烘烤(PEB)持續2 min。接著將經暴露之薄膜浸漬於2-庚酮中15秒並用同一顯影劑沖洗額外15秒以形成負影像，亦即，移除塗層之未經暴露之部分。在顯影之後在150°C下在空氣中進行最後5 min之加熱板烘烤。將A. J. A. Woollam M-2000光譜橢偏儀用於量測經暴露之板的殘餘厚度。將經量測

厚度標準化至經量測最大抗蝕劑厚度並相對於暴露劑量之對數繪製以形成一系列暴露後烘烤溫度下之各抗蝕劑之特徵曲線。參見圖10。將標準化厚度對比對數劑量曲線之最大斜度定義為光阻對比度(γ)且將在該處切線經由等於1之此點得以繪製之劑量值定義為光阻成膠凝劑量(D_g)。以此方式，可遵循Mack, C. *Fundamental Principles of Optical Lithography*, John Wiley & Sons, Chichester, U.K；第271頁至第272頁，2007估計用於光阻特徵之常用參數。

所得曲線清楚地說明暴露時所生成之負對比度，此係因為各抗蝕劑膜之殘餘板厚度在約0處開始並達到接近 D_g 之最大值。清楚地觀測到引發顯影速率變化之所需劑量減少，此係因為對應於 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 之前驅物塗層溶液中之Sn之莫耳分率自0 ($D_g=13.8 \text{ mJ cm}^{-2}$)增加至10% ($D_g=10.6 \text{ mJ cm}^{-2}$)且最終為20% ($D_g=5.8 \text{ mJ cm}^{-2}$)。

以同樣的方式使用EUV掃描儀列印高解析度之線條-空白圖案且自前驅物塗層溶液CS-d、CS-e及CS-f鑄造第三丁基錫氧化物氫氧化物光阻薄膜。將具有天然氧化物表面之矽晶圓(300 mm直徑)用作未經額外表面處理之基板。藉由 $^t\text{BuSn}(\text{NEt}_2)_3$ 製備前驅物塗層溶液CS-d-h且以1000 rpm或1500 rpm在空氣中將如上文所描述之0莫耳%、10莫耳%或20莫耳%之 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 以及CS-i旋塗於Si基板上(僅CS-d)並在加熱板上在空氣中在100°C下烘烤2 min。

使用具有偶極子60×照明及0.33之數值孔徑之NXE:3300B EUV掃描儀將經塗佈基板暴露於極遠紫外線輻射。在2分鐘100°C之塗佈後烘烤(PAB)後將32 nm間距上16 nm線之圖案投射於經塗佈晶圓上。接著使經暴露之抗蝕劑薄膜及基板在加熱板上在170°C下在空氣中經受PEB持續2

min。接著使經暴露之薄膜在2-庚酮中顯影15秒，接著用同一顯影劑沖洗額外15秒以形成負影像，亦即移除塗層之未經暴露之部分。在顯影之後在150°C下在空氣中進行最後5 min之加熱板烘烤。圖11展示自第三丁基錫氧化物氫氧化物光阻薄膜顯影之所得抗蝕劑線之SEM影像。展示自由^tBuSn(NEt₂)₃ (CS-d)及10 mol%或20mol% Sn(NMe₂)₄ (分別為CS-e、CS-f)或Sn(O^tBu)₄ (CS-g, CS-h)製備之前驅物塗層溶液鑄造之各薄膜之成影劑量、臨界尺寸及線寬粗糙度。同樣，隨著增加添加至前驅物塗層溶液之SnX₄之分數，觀測到成影劑量減少。相對於經計算之LWR繪製達成16 nm之臨界尺寸所需之成影劑量，自前驅物塗層溶液d-i鑄造之各薄膜繪製於圖12中。明顯地，相對於不伴隨增加線寬粗糙度(LWR)之CS-i，針對由CS-e及CS-f鑄造之薄膜獲得所需成像劑量之>30%之降低，從而指示對經預水解之混合之烷基配位體調配物之實質性改良及在圖案化劑量與LWR之間通常觀測到之倒數關係之重要的規避(超出彼劑量範圍)。

實例6 -

針對用第三丁基及甲基輻射敏感配位體之混合物製備之塗層評估圖案化效能。

具體而言，在包含經由原位水解包含^tBuSnX₃及MeSnX₃化合物之前驅物溶液製備之^tBuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x及MeSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x之混合物之有機錫氧化物氫氧化物光阻薄膜的情形下檢測前驅物溶液製備、薄膜塗層及微影效能。

如下自MeSnCl₃ (Gelest)合成MeSn(O^tBu)₃ (FW=353.1，下文P-6)，使裝備有加料漏斗及磁性攪拌棒之經烘乾RBF充有0.8 M之含MeSnCl₃之戊烷。當用冰浴冷卻時，經由加料漏斗逐滴添加4莫耳當量之含二乙胺之

戊烷(5.5 M)。在完成添加後，添加以3.25:1 (vol)混合於戊烷中之4莫耳當量之第三丁醇，且使溶液在室溫下攪拌30 min。接著過濾反應混合物並在真空下移除揮發物，從而留下如輕油之產物。隨後在55℃至60℃下在約0.1托下蒸餾該等產物。

藉由溶解乾燥4-甲基-2-戊醇來製備P-6之儲備溶液。以各種體積比以一致的方式將MeSn(O^tBu)₃之此溶液與由含^tBuSn(NEt₂)₃之4-甲基-2-戊醇製備之第二儲備溶液混合成上述溶液S-4並用同一溶劑稀釋以達成0.05 M之總Sn濃度。藉由此方法，藉由添加作為MeSn(O^tBu)₃之範圍為0莫耳%至60莫耳%之總烷基-Sn濃度來製備一系列前驅物溶液。將此等前驅物溶液塗佈於100 mm Si基板上，在100℃下烘烤，且接著暴露於產生如先前所描述之對比度陣列之變化劑量下的EUV輻射。

暴露後，在170℃下在空氣中烘烤經塗佈之晶圓並在2-庚酮中顯影15 s，用含有同一溶劑之洗滌瓶沖洗15 s，接著在N₂下乾燥並在空氣中在150℃下烘烤5 min。依據圖13中之劑量變化量測並繪製各暴露板之殘餘厚度。所提取之抗蝕劑度量值(參見實例5)列於表3中。自圖13觀測到，前驅物溶液中之MeSn(O^tBu)₃之莫耳%增加時D_g明顯地減少，然而即使在相對較低之D_g值下，對比度仍保持較高。重要地，殘餘厚度<<D_g始終接近零，從而指示在具有最少殘餘物(浮渣)之未經暴露區域中清除抗蝕劑。

表3

莫耳% MeSn(O ^t Bu) ₃	D _g (mJ/cm ²)	Γ 對比度
0	16.1	15.8
10	14.1	14.8
20	11.6	15.6
40	7.3	12.7
60	2.3	9.4

使用勞倫斯伯克利國家實驗室微米暴露工具(其使用13.5 nm波長輻射、偶極子照明及0.3之數值孔徑)將36 nm間距上18 nm線之圖案暴露於類似地經處理晶圓上。用SEM量測線寬(CD)且相對於圖14中之成影劑量繪製。同樣，發現當前驅物溶液中之 $\text{MeSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 之莫耳分數增加時達成給定線寬所需之成影劑量強有力地減少。同一晶圓之代表性SEM影像展示於含有a) 20%、b) 40%及c) 60% P-6之前驅物溶液之圖15中。

以上實施例意欲為說明性而非限制性的。額外實施例係在申請專利範圍內。此外，儘管已參考特定實施例描述本發明，但熟習此項技術者將認識到，可在不脫離本發明之精神及範疇之情況下在形式及細節上作出改變。以引用的方式對以上文獻之任何併入為限制性的，以使得並未併入與本文之明確揭示內容相反之標的物。在與組分、元素、成分或其他部分一起描述本文中之特定結構、組合物及/或製程之程度上，除非以其他方式特定地指定，否則在某種程度上，應理解本發明涵蓋特定實施例、包含特定組分、元素、成分、其他部分或其組合之實施例以及主要由可包括並不改變標的物之基本性質之額外特徵之此類特定組分、成分或其他部分或其組合組成之實施例。

【符號說明】

100:經圖案化結構

102:基板

103:薄膜

104:經圖案化塗層材料

110:經縮合區域

112:經縮合區域

- 114:經縮合區域
- 116:經縮合區域
- 118:未經縮合區域
- 120:未經縮合區域
- 122:未經縮合區域
- 130:經圖案化結構
- 132:開口
- 134:開口
- 135:開口
- 140:經圖案化結構
- 142:開口
- 144:開口
- 146:開口
- 148:開口

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種用於形成輻射敏感可圖案化的含有機錫氧化物膜之方法，該方法包含：

使用具有輻射敏感Sn-C鍵及可水解配位體之錫前驅物組合物於基板表面上沈積一塗層，以形成有機錫氧化物膜，該膜包含當完全水解時由式 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 表示之組合物， $0 < (x+z) < 4$ ，其中R為具有1至31個碳原子之烷基、環烷基或經取代烷基。

【請求項2】

如請求項1之方法，其中該有機錫氧化物膜包含Sn-OH鍵及Sn-O-Sn鍵以及該輻射敏感Sn-C鍵。

【請求項3】

如請求項1之方法，其中該Sn-C鍵可藉由極遠紫外線(EUV)、紫外線(UV)及電子束輻射中之至少一者裂解。

【請求項4】

如請求項1之方法，其中該可水解配位體包含鹵化物、烷氧化物、烷基醯胺基、炔基(alkynide)、疊氮基、二烷基醯胺基、矽側氧基、矽烷基醯胺基、二矽烷基醯胺基、芳基側氧基、醯胺基、脒基、咪唑基、其氟化衍生物、或其混合物。

【請求項5】

如請求項1之方法，其中該錫前驅物組合物包含第三丁基參(二甲醯胺基)錫、異丙基(二甲醯胺基)錫、第三丁基參(二乙醯胺基)錫、異丙基錫三氯化物、或其組合。

【請求項6】

如請求項1之方法，其中該沈積係藉由基於蒸氣之沈積方法進行，包括化學氣相沈積(CVD)、物理氣相沈積(PVD)或原子層沈積(ALD)。

【請求項7】

如請求項1之方法，其中該沈積係藉由旋塗、噴塗、浸塗、刀口塗佈、或列印方法、或其組合進行。

【請求項8】

一種圖案化方法，包含：

使用請求項1之方法形成輻射敏感可圖案化的含有機錫氧化物膜；及

於圖案中，使該含有機錫氧化物膜暴露於EUV、UV及電子束輻射中之至少一者中，以形成經暴露部分及未經暴露部分，使得該Sn-C鍵於該經暴露部分中裂解。

【請求項9】

如請求項8之方法，其中，於該經暴露部分中，該錫前驅物組合物係至少部分地縮合。

【請求項10】

如請求項8之方法，其中該含有機錫氧化物膜係可溶於有機溶劑中。

【請求項11】

如請求項8之方法，其中該暴露使得該膜不溶於有機溶劑中。

【請求項12】

如請求項8之方法，其進一步包含於顯影步驟中移除至少一部分的該經暴露部分。

【請求項13】

如請求項12之方法，其中，於該顯影步驟中，該經暴露部分係藉由水性基底移除。

【請求項14】

一種膜，其具有包含 Sn-C 鍵及當完全水解時由式 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 表示之組合物， $0 < (x+z) < 4$ ，其中 R 為具有 1 至 31 個碳原子之烷基、環烷基或經取代烷基。

【請求項15】

如請求項14之膜，其中該膜具有 1 nm 至約 250 nm 之厚度，及使用橢圓偏振測量法及／或 x 射線反射沿著該膜之任何點所測量的不超過平均塗層厚度之 $\pm 50\%$ 之塗層厚度變量。

【請求項16】

如請求項14之膜，其中加熱該膜導致折射常數及輻射吸收之增加，該輻射吸收係與 Sn-C 鍵之裂解有關。

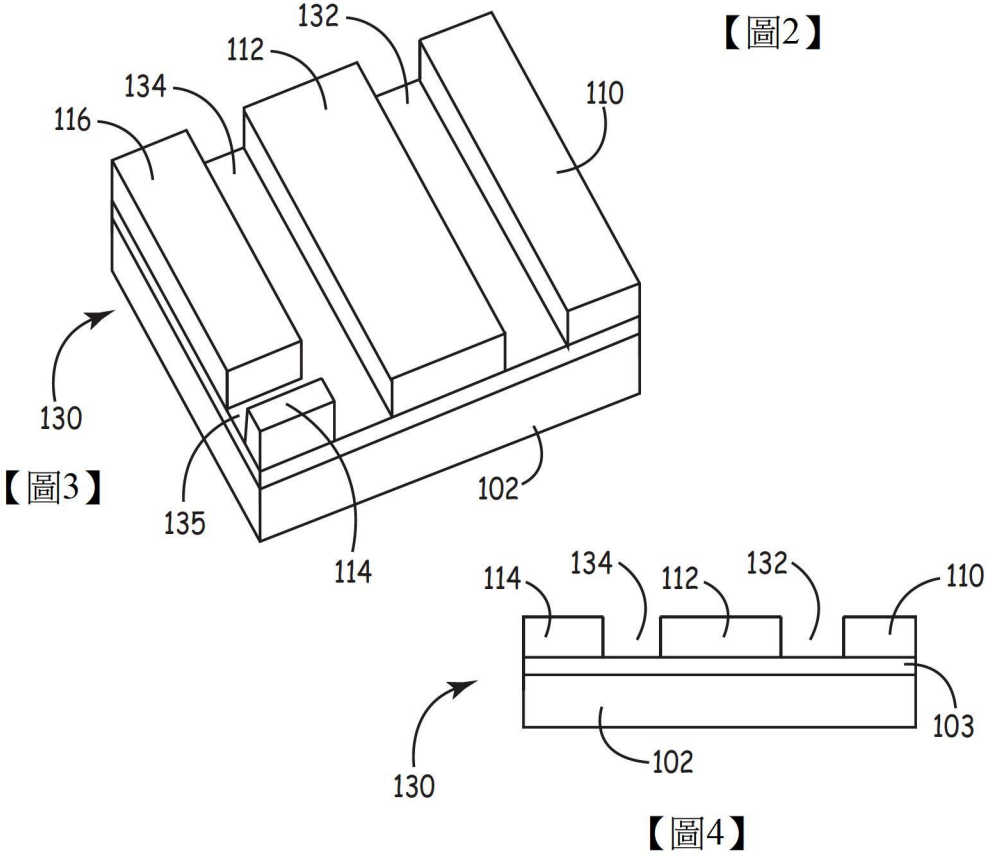
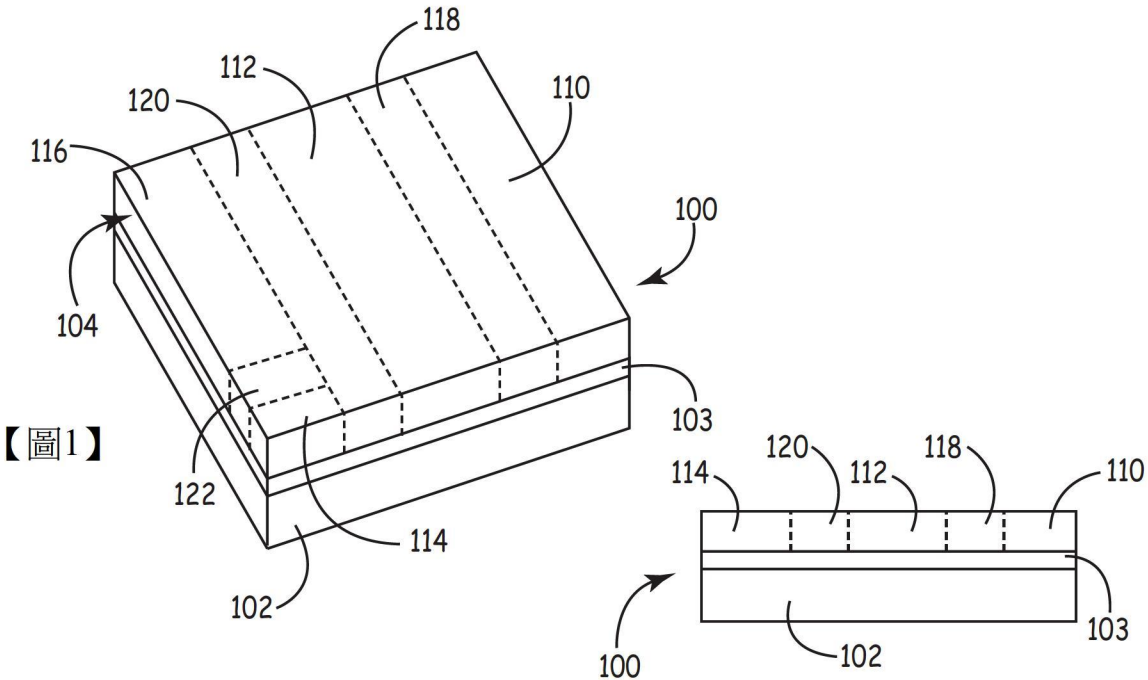
【請求項17】

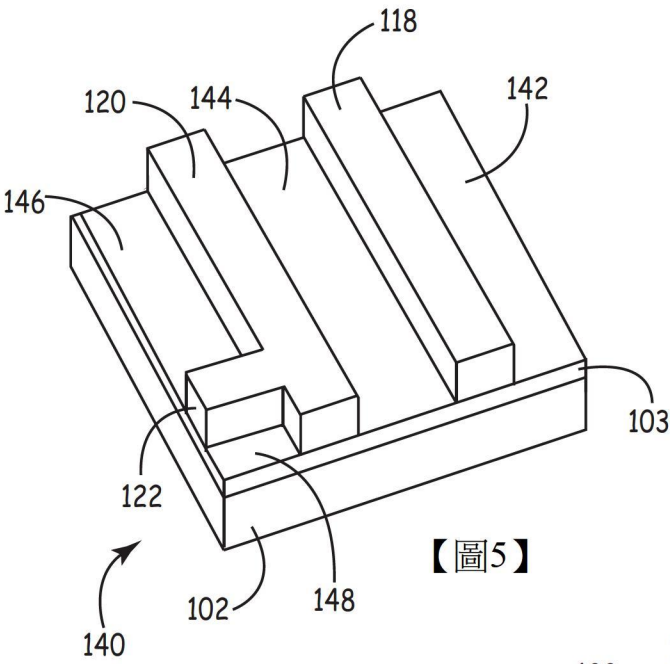
如請求項14之膜，其中該 Sn-C 鍵之裂解係與由該膜激發的揮發性烷基之種類有關。

【請求項18】

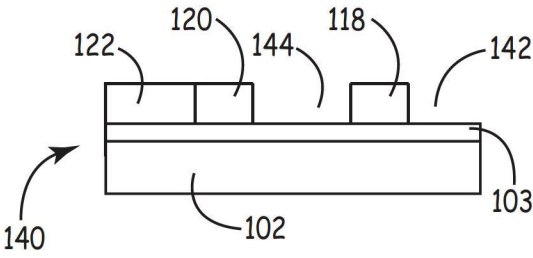
如請求項14之膜，其中該 Sn-C 鍵之裂解係與集群(cluster)形成有關。

【發明圖式】

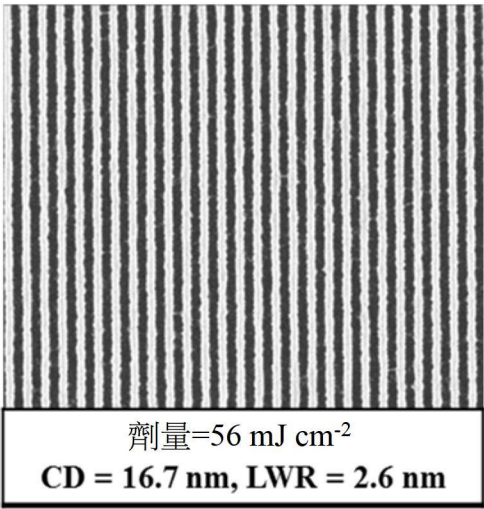




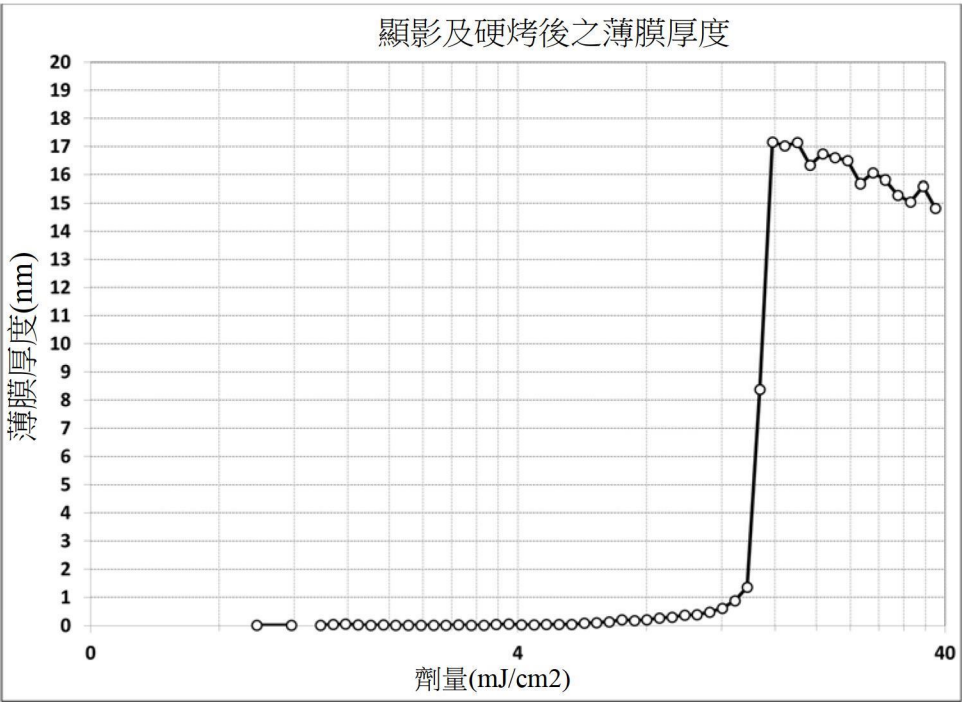
【圖5】



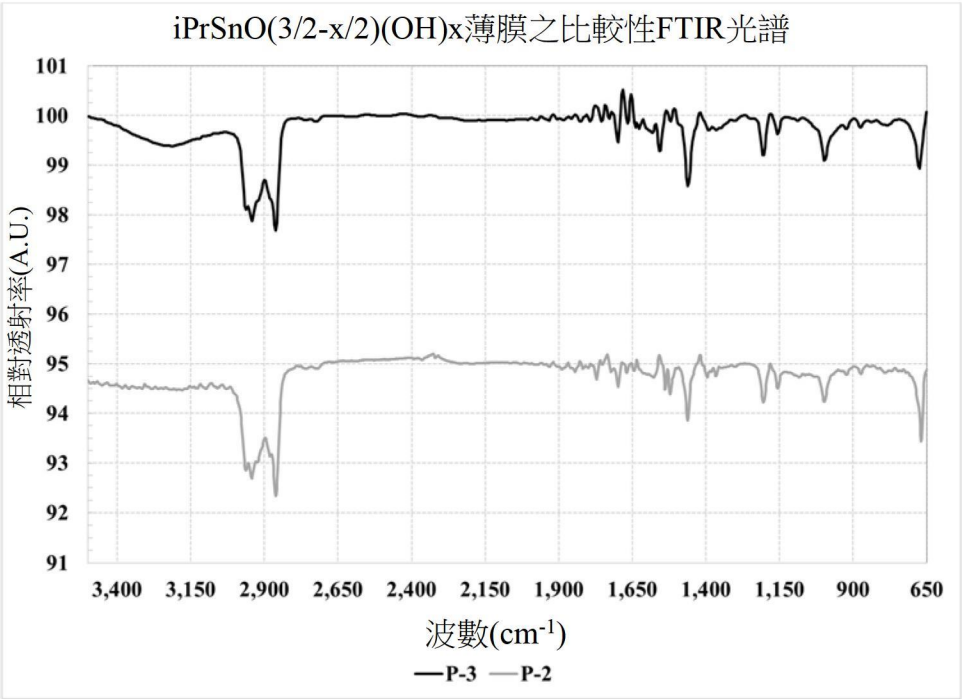
【圖6】



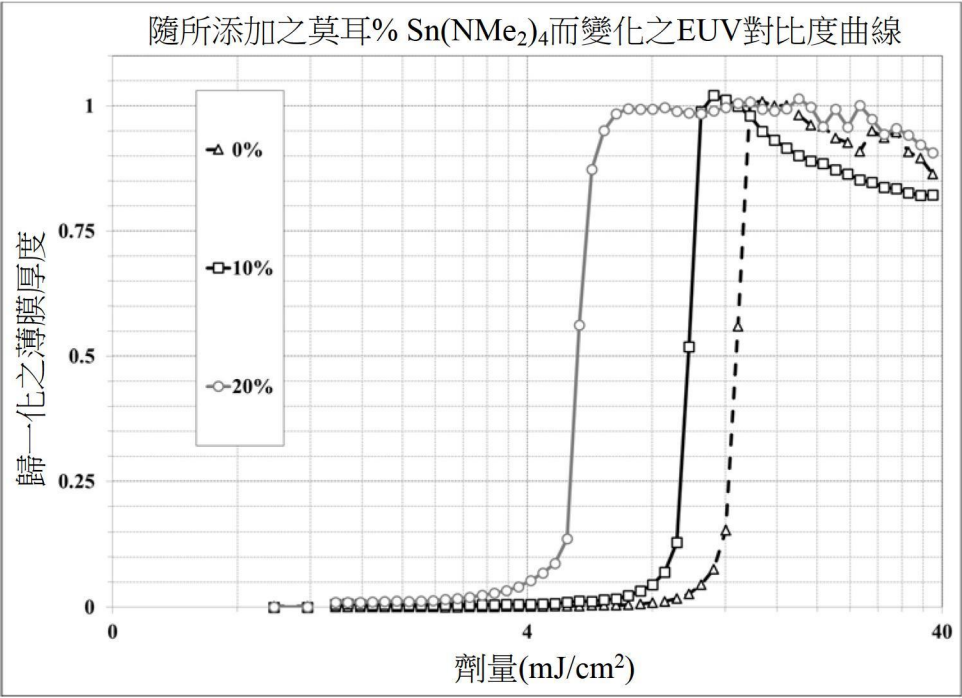
【圖7】



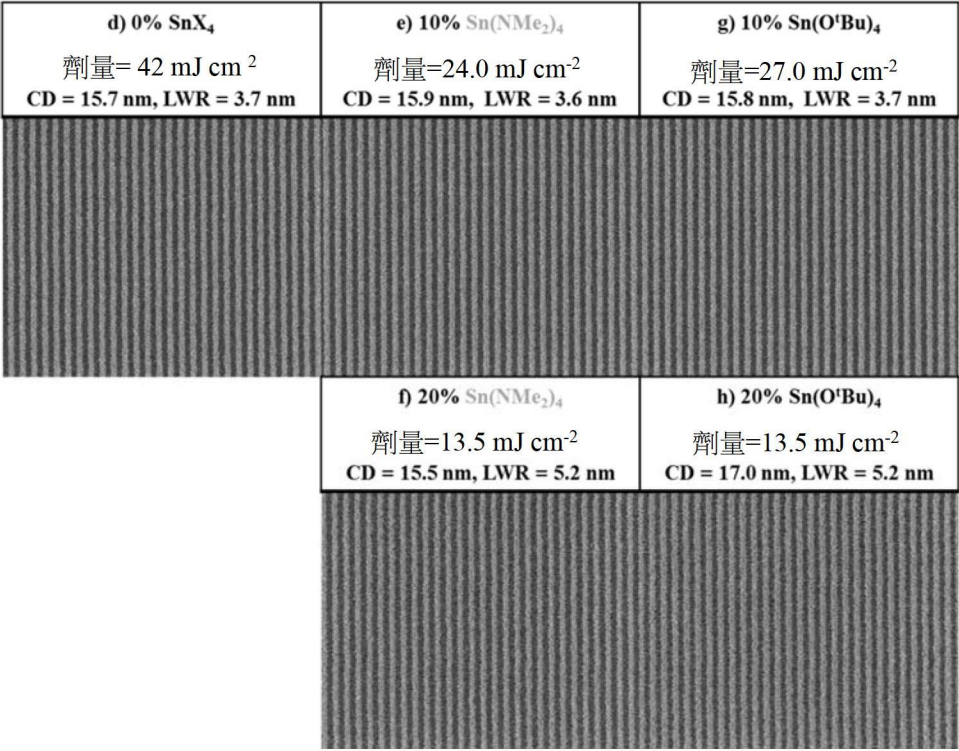
【圖8】



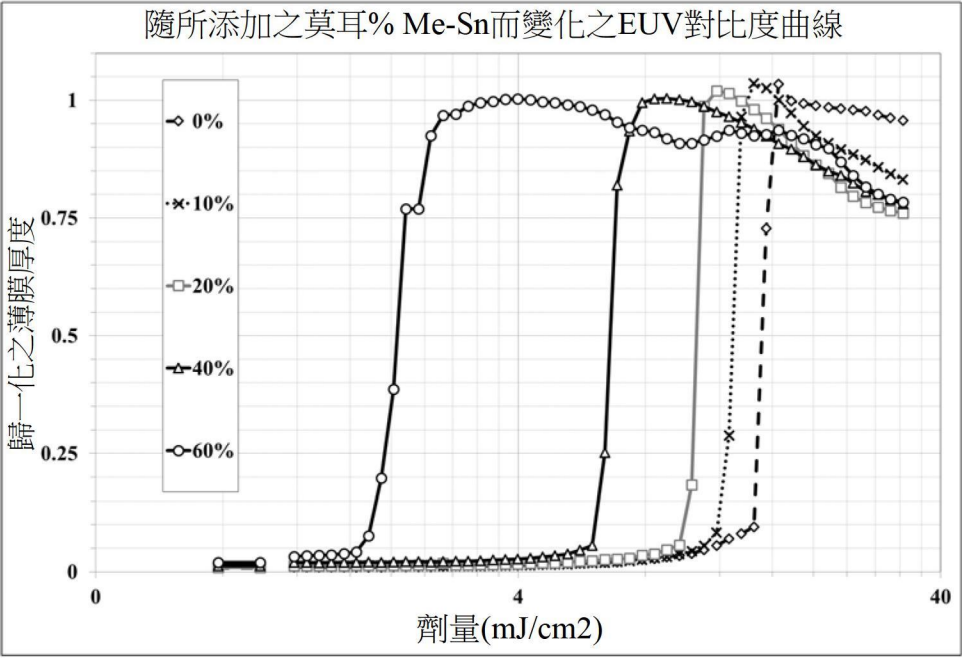
【圖9】



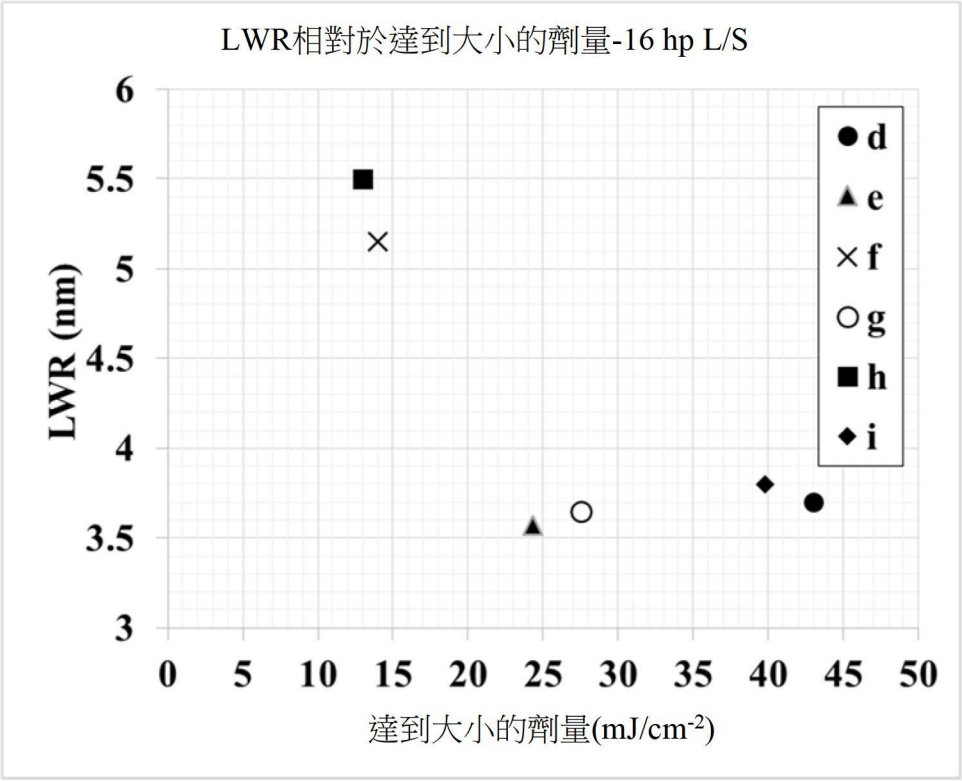
【圖10】



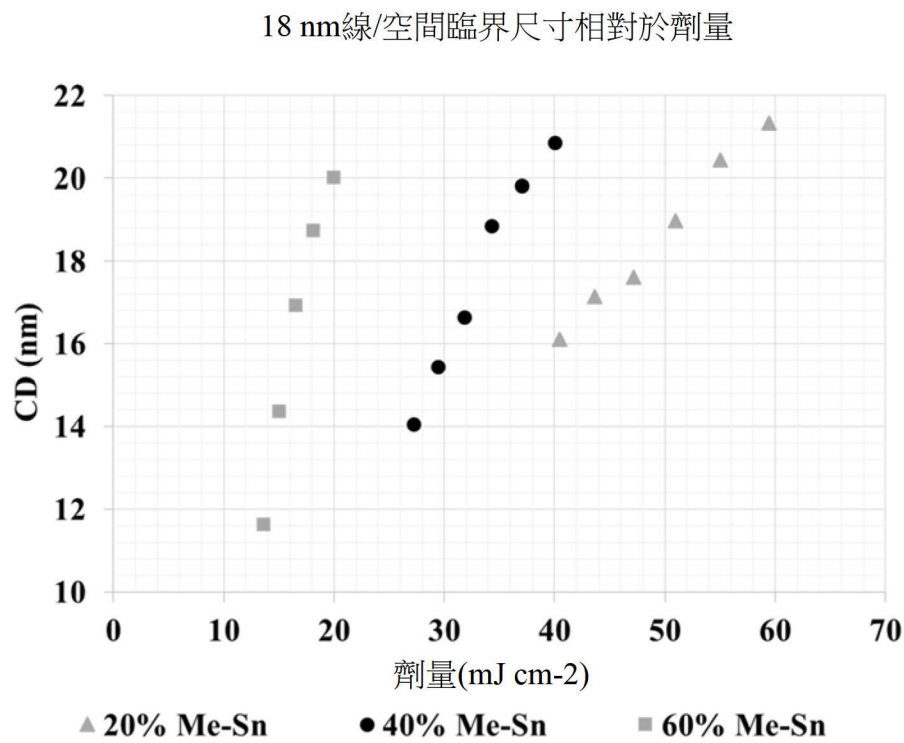
【圖11】



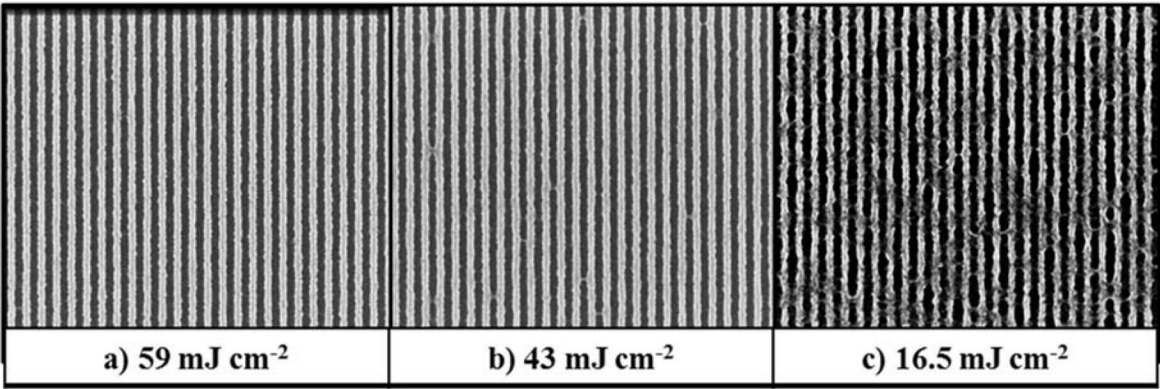
【圖13】



【圖12】



【圖14】



【圖15】