

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 1 月 2 日 (02.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/001889 A1

(51) 国际专利分类号:

G03F 7/004 (2006.01) **G03F 7/00** (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) **G03F 1/76** (2012.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/099422

(22) 国际申请日: 2024 年 6 月 14 日 (14.06.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202310769734.5 2023年6月27日 (27.06.2023) CN

(71) 申请人:清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。北京华睿新能动力科技发展有限公司 (BEIJING VFORTUNE NEW ENERGY POWER TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO.,

LTD.) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村东路1号院8号楼一层CG05-277号, Beijing 100089 (CN)。

(72) 发明人:徐宏 (XU, Hong); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。何向明 (HE, Xiangming); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。胡子昱 (HU, Ziyu); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人:上海知锦知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) (INTEBRIGHT LLP); 中国上海市静安区北京西路968号747室, Shanghai 200041 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

(54) Title: CO-BASED ORGANIC COORDINATION NANOPARTICLE, PREPARATION METHOD THEREFOR, PHOTORESIST COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种Co基有机配位纳米颗粒及其制备方法、光刻胶组合物及其应用

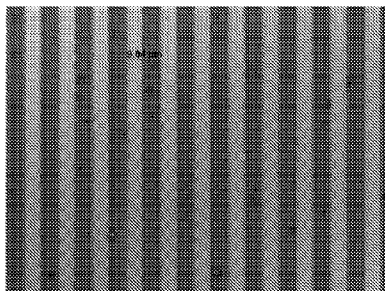


图 4

(57) Abstract: The present invention relates to a Co-based organic coordination nanoparticle, a preparation method therefor, a photoresist composition and the use thereof. The general formula of the Co-based organic coordination nanoparticle provided by the present invention is: $\text{Co}_m\text{R}_n\text{Q}_x\text{M}_y\text{N}_z$, where Co is two ions, i.e. divalent Co and trivalent Co, R is selected from a benzoic acid group or a m-methylbenzoic acid group, Q can be selected from imidazole and a derivative thereof, M is carboxylic acid, and N is water of crystallization, the size of a Co-based organic coordination nanoparticle crystal being 1 nm-5 nm. The nanoparticles are prepared into a photoresist composition to be exposed and developed by electron beams or mid-ultraviolet, deep ultraviolet and extreme ultraviolet light, so that a pattern with high resolution, high sensitivity and low line roughness can be obtained. The Co-based organic coordination nanoparticle and the photoresist composition thereof which are provided by the present invention have good application potential in the field of EUV lithography.

(57) 摘要: 本发明涉及一种Co基有机配位纳米颗粒及其制备方法、光刻胶组合物及其应用。本发明提供的Co基有机配位纳米颗粒, 通式为: $\text{Co}_m\text{R}_n\text{Q}_x\text{M}_y\text{N}_z$, 其中, Co为二价Co和三价Co两种离子; R选苯甲酸基或间甲基苯甲酸基; Q选自咪唑及其衍生物; M为羧酸; N为结晶水, 所述Co基有机配位纳米颗粒晶体的尺寸为1nm-5nm。将该纳米颗粒配置成光刻胶组合物, 用电子束或中紫外、深紫外、极紫外曝光、显影, 可以得到高分辨、高灵敏度、低线条粗糙度的图案, 本发明提供的Co基有机配位纳米颗粒及其光刻胶组合物在EUV光刻领域具有较好的应用潜力。

IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种 Co 基有机配位纳米颗粒及其制备方法、光刻胶组合物 及其应用

技术领域

本发明涉及光刻胶技术领域，特别是涉及一种 Co 基有机配位纳米颗粒及其制备方法、光刻胶组合物及其应用。

背景技术

光刻胶(Photoresist)是指通过紫外光、电子束、粒子束、极紫外(Extreme Ultra-violet, EUV)或者软 x 射线等的照射,使得溶解度发生变化的耐蚀薄膜材料。随着半导体技术的不断进步以及摩尔定律的发展,半导体制程随之不断减小,对加工的特征尺寸减小提出了更高的要求。为了满足更先进的半导体制程,实现更小的特征尺寸,光刻技术也在不断发展,从 I-线、G 线、深紫外(Deep Ultra-violet, DUV)、193nm、浸没式 193nm 发展到极紫外光刻、电子束光刻等精细加工手段。光刻胶膜经过曝光显影形成光刻图形后,会进行干法或湿法刻蚀。没有胶膜覆盖的部分衬底材料被直接刻蚀,而有胶膜覆盖的衬底表面则受光刻胶膜保护而免被刻蚀。耐蚀刻性能是光刻胶非常重要的评价指标,优良的耐蚀刻性可以保障刻蚀工艺中光刻胶能保护衬底表面不受损坏,并有效的简化刻蚀工艺,大大提高刻蚀成品良率。

传统光刻胶组分复杂,包含光刻胶树脂本体、感光剂、流平剂、稳定剂、分散剂、增稠剂和溶剂等,生产制造流程繁琐,对配比和纯度的控制工艺要求极高。由于传统光刻胶多为大分子聚合物和含有众多功能化的添加剂,其成分复杂导致光刻胶尺寸分布较宽,存在各种尺寸的成分,某些尺寸构象可以达到 10nm~20nm,使得光刻胶图形的尺寸难以控制,同时可能产生众多缺陷。另外,对于传统光刻胶而言,其使用范围受光源的波长影响很大,对于不同的光源需要有不同的光刻胶进行匹配。目前金属氧化物光刻胶成为研究热点,金属氧化物光刻胶成为 EUV 或电子束曝光极精细图案的一种可行的选择,Zn 基纳米有机配体光刻胶是申请人早期研究的金属氧化物有机配体体系,并且其光刻效果也得到了实际验证。Co 与 Zn 在周期表中位置接近,性质也有一定的相似性,有作为光刻胶的潜力,但现有对于 Co 基纳米有机配体光刻胶未见报道,本发明围绕该材料体系进行了深入研究,并合成出具有较好光刻效果的 Co 基纳米有机光刻胶组合物。

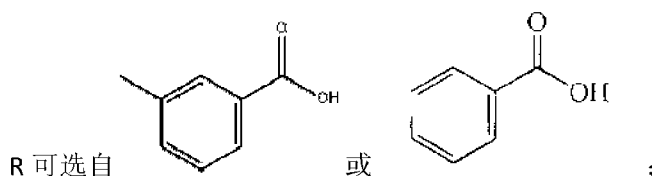
技术问题

本发明针对传统光刻胶光刻得到的图形边缘粗糙度大并且图形分辨率较低的问题,提出一种新的 Co 基有机配位纳米颗粒及其制备方法、包含其的光刻胶组合物及其应用。

技术方案

【所制备的金属有机纳米颗粒】

本发明提供一种 Co 基有机配位纳米颗粒,通式为: $\text{Co}_m\text{R}_n\text{Q}_x\text{M}_y\text{N}_z$, 其中, Co 为二价 Co 和三价 Co 两种离子; m、n、x 均大于 0, y、z 大于等于 0;



Q 可选自咪唑及其衍生物；

M 为羧酸；

N 为结晶水；

进一步，所述 Co 基有机配位纳米颗粒晶体的尺寸为 1nm-5nm。

进一步，Co 基有机配位纳米颗粒可以是如下结构：

$\text{Co}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{12}(\text{CH}_3\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3)_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ 或

$\text{Co}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{COO})_4(\text{CH}_3\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3)_2$ 。

【金属有机配位纳米颗粒的制备方法】

$\text{Co}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{COO})_4(\text{CH}_3\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3)_2$ 纳米颗粒由如下方法制备得到：

将间甲基苯甲酸或苯甲酸、醋酸钴分别加入烧瓶中，加入有机溶剂将间甲基苯甲酸或苯甲酸和醋酸钴溶解，之后再加入 1-甲基咪唑，在一定温度条件下持续搅拌，在一定蒸汽压力下旋蒸得到产物。

进一步，所述间甲基苯甲酸或苯甲酸和醋酸钴的摩尔比范围为 1:2~2:1，所述的间甲基苯甲酸或苯甲酸、醋酸钴、1-甲基咪唑的摩尔比范围为 1: 1: (1~3)。

所述有机溶剂选自乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单乙醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、1-乙氧基-2 丙醇、四氢呋喃、甲醇、乙醇、丙醇中的任意一种或多种。

所述的搅拌温度控制在 25~125℃，优选 30~100℃，更优选 30~80℃；所述的旋蒸压力范围控制在 70~140mBar，优选 70~120 mBar，更优选 80~100 mBar；同时，所述的旋蒸温度控制在 30~45℃，优选 30~40℃。

【金属有机配位纳米颗粒光刻胶】

本发明还提供了一种光刻胶组合物，包括上述 Co 基有机配位纳米颗粒。

进一步的，上述光刻胶组合物，还包括光引发剂和有机分散溶剂，光引发剂优选为占据组合物的 0.5wt%-10wt%，纳米颗粒优选为占据组合物的 3wt%-20wt%。

进一步的，光引发剂选自 N-羟基苯酰亚胺三氟甲磺酸、1,4-氨基苯磺酸、2-氨基-5,7-萘二磺酸、叔丁基苯基碘鎓盐全氟辛烷磺酸、三苯基铈全氟丁烷磺酸、三苯基铈全氟丁基和三苯基铈三氟磺酸中的任意一种或多种。

进一步的，有机分散溶剂选自乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单乙醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、1-乙氧基-2 丙醇、甲醇、乙醇、丙醇中的任意一种或多种。溶剂优选为乙酸乙酯。

【金属有机配位纳米颗粒光刻胶图案化方法】

本发明还提供一种形成光刻图案的方法，采用上述光刻胶组合物，将光刻胶组合物以旋涂方式滴加到基板上，并在热台上加热，再用电子束或中紫外、深紫外、极紫外曝光，采用显影剂显影。

进一步所述的旋涂转速为 1500~2500rpm；所述的热台加热温度控制在 50~80℃，加热时间控制在 40~120s。

进一步的，曝光剂量为 50mJ/cm²~500 mJ/cm²，优选曝光剂量为 150mJ/cm²~300 mJ/cm²。

进一步的，显影时间可选择 3-10s，优选 3s、5s、7s。

进一步的，显影剂选自十氢化萘、四氢化萘、茛、茛满、喹啉、1-甲基萘、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、正己烷及环己烷中的任意一种或多种的混合物，显影温度为室温或者 20℃~50℃。

除有机分散溶剂后的预成膜层的厚度可以为 10nm~100nm。具体的，预成膜层的厚度可以为 10 nm~20 nm、20 nm~30 nm、30nm~40 nm、40 nm~50nm、50nm~60 nm、60nm~70 nm、70 nm~80nm、80 nm~90 nm、90 nm~100 nm。

所述基底选自硅板。还可根据实际需求选择其他不溶于显影剂的基底。

进一步的，上述纳米颗粒的用途，用于光刻胶领域，特别是电子束、中紫外、深紫外、极紫

外光刻胶。关于掩膜，深紫外及更长波长光源为透射掩膜，极紫外为反射掩膜，电子束根据软件所设图形曝光。

有益效果

与现有技术相比，本发明的技术方案具有以下优点：

本发明得到的 Co 基有机配位纳米颗粒，具有特殊结构，在光照条件下，可以和光引发剂发生相互作用，材料极性变化，发生团聚，导致 Co 基有机配位纳米颗粒在光照前后的溶解度发生变化。由于这些特性，将该 Co 基有机配位纳米颗粒作为光刻胶成分，可以使光刻胶感光部分和遮光部分在显影剂中的溶解度产生差异，感光部分团聚在显影液中溶解度降低，而遮光部分不团聚在显影液中溶解，从而显影后能够将非曝光区域去除，而获得期望形状图案。将本发明 Co 基有机配位纳米颗粒作为光刻胶成分，可以实现高分辨、高灵敏度、低线条粗糙度等更优异的光刻性能。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1、实施例 14 制备的紫色粘稠液体进行 DLS 粒度测试图，其中左侧曲线为实施例 1 测试结果，右侧曲线为实施例 14 测试结果。

图 2A 和图 2B 分别为本发明实施例 1、实施例 14 所制备的结晶体的化学结构图；

图 3 为本发明实施例 1、实施例 14 所制备的结晶体的红外光谱测试图谱；

图 4-图 15 分别依次为本发明实施例 2-13 对应的曝光图案；

图 16-图 27 分别依次为本发明实施例 15-26 对应的曝光图案；

图 28 为本发明实施例 27 的曝光图案。

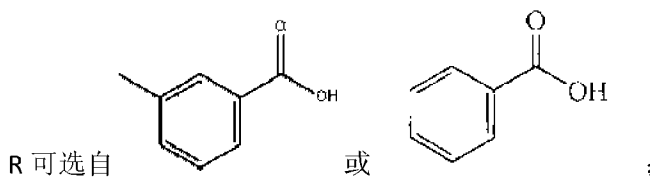
本发明的实施方式

为了便于理解本发明，下面将参照相关附图对本发明进行更全面的描述。附图中给出了本发明的较佳实施例。但是，本发明可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实施例。相反地，提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本发明。

本发明提供一种 Co 基有机配位纳米颗粒，通式为： $\text{Co}_m\text{R}_n\text{Q}_x\text{M}_y\text{N}_z$

其中，Co 为二价 Co 和三价 Co 两种离子；



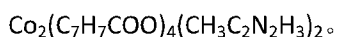
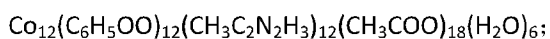
Q 可选自咪唑及其衍生物；

M 为羧酸；N 为结晶水。

进一步，所述 Co 基有机配位纳米颗粒晶体的尺寸为 1nm-5nm。

m、n、x 均大于 0，y、z 大于等于 0；进一步地， $2 \leq m \leq 12, 4 \leq n \leq 12, 2 \leq x \leq 12, 0 \leq y \leq 18, 0 \leq z \leq 6$ ；

进一步，Co 基有机配位纳米颗粒可以是如下结构：



本发明得到的 Co 基有机配位纳米颗粒，具有特殊结构，在光照条件下，可以和光引发剂发生相互作用，材料极性变化，发生团聚，导致 Co 基有机配位纳米颗粒在光照前后的溶解度发生变化。由于这些特性，将该 Co 基有机配位纳米颗粒作为光刻胶成分，可以使光刻胶感光部分和遮光部分在显影剂中的溶解度产生差异，感光部分团聚在显影液中溶解度降低，而遮光部分不团聚在显影液中溶解，从而显影后能够将非曝光区域去除，而获得期望形状的图案。将本发明 Co 基有机配位纳米颗粒作为光刻胶成分，可以实现高分辨、高灵敏度、低线条粗糙度等更优异的光刻性能。

其中， $\text{Co}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{COO})_4(\text{CH}_3\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3)_2$ 纳米颗粒由如下方法制备得到：

将间甲基苯甲酸或苯甲酸、醋酸钴分别加入烧瓶中，加入有机溶剂将间甲基苯甲酸或苯甲酸和醋酸钴溶解，之后再加入 1-甲基咪唑，在一定温度条件下持续搅拌，在一定蒸汽压力下旋蒸得到产物。

进一步，所述的间甲基苯甲酸或苯甲酸和醋酸钴的摩尔比范围为 1:2~2:1，所述的间甲基苯甲酸或苯甲酸、醋酸钴、1-甲基咪唑的摩尔比范围为 1: 1: (1~3)；

所述的有机溶剂选自乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单乙醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、1-乙氧基-2 丙醇、四氢呋喃、甲醇、乙醇、丙醇中的任意一种或多种。

所述的搅拌温度控制在 25~125℃，优选 30~100℃，更优选 30~80℃；所述的旋蒸压力范围控制在 70~140mBar，优选 70~120 mBar，更优选 80~100 mBar；同时，所述的旋蒸温度控制在 30~45℃，优选 30~40℃。

本发明还提供了一种光刻胶组合物，包括上述 Co 基有机配位纳米颗粒。进一步的，上述光刻胶组合物，还包括光引发剂和有机分散溶剂，光引发剂优选为占据组合物的

0.5wt%-10wt%，纳米颗粒优选为占据组合物的 3wt%-20wt%。

进一步的，光引发剂选自 N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸、1,4-氨基萘磺酸、2-氨基-5,7-萘二磺酸、叔丁基苯基磺鎓盐全氟辛烷磺酸、三苯基铈全氟丁烷磺酸、三苯基铈全氟丁基和三苯基铈三氟磺酸中的任意一种或多种。

进一步的，有机分散溶剂选自乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单乙醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、1-乙氧基-2 丙醇、甲醇、乙醇、丙醇中的任意一种或多种。溶剂优选为乙酸乙酯。

本发明还提供一种形成光刻图案的方法，采用上述光刻胶组合物，将光刻胶组合物以旋涂方式滴加到基板上，并在热台上加热，再用电子束或中紫外、深紫外、极紫外曝光，采用显影剂显影。

进一步所述的旋涂转速为 1500~2500rpm；所述的热台加热温度控制在 50~80℃，加热时间控制在 40~120s。

进一步的，曝光剂量为 50mJ/cm²~500 mJ/cm²，优选曝光剂量为 150mJ/cm²~300 mJ/cm²。

进一步的，显影时间可选择 3-10s，优选 3s、5s、7s；

进一步的，显影剂选自十氢化萘、四氢化萘、茚、茚满、喹啉、1-甲基萘、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、正己烷及环己烷中的任意一种或多种的混合物，显影温度为室温或者 20℃~50℃。

除有机分散溶剂后的预成膜层的厚度可以为 10nm~100nm。具体的，预成膜层的厚度可以为 10 nm~20 nm、20 nm~30 nm、30nm~40 nm、40 nm~50nm、50nm~60 nm、60nm~70 nm、70 nm~80nm、80 nm~90 nm、90 nm~100 nm。

所述基底选自硅板。还可根据实际需求选择其他不溶于显影剂的基底。

进一步的，上述纳米颗粒的用途，用于光刻胶领域，特别是电子束、中紫外、深紫外、极紫外光刻胶。关于掩膜，深紫外及更长波长光源为透射掩膜，极紫外为反射掩膜，电子束根据软件所设图形曝光。

实施例 1

将 4.88 g (40 mmol) 苯甲酸和 4.98 g (20 mmol) 醋酸钴分别加入 100 mL 烧瓶中, 加入 45 mL 四氢呋喃。加入 1.67 ~ 2.30 g (20 ~ 28 mmol) 1-甲基咪唑在 25 ~ 125 °C 下搅拌加热 24 小时。产物在 70~140mBar, 30~45 °C 下旋蒸 20~40 分钟, 得到紫色粘稠液体, 对于得到的产物进行 DLS 粒度测试, 结果如图 1 中左侧曲线所示, 可以看出, 所制备的体系是纳米颗粒 (平均粒径 3.1nm)。进一步, 将液体在低温下静置可以得到结晶体, 对其进行红外光谱测试, 得到如图 3 所示的测试结果, 可以看出, 在 3130cm⁻¹ 有一个吸收峰, 该吸收峰是键连后的芳环吸收峰, 因为, 游离的苯甲酸红外吸收峰位于 3000~3100cm⁻¹ 之间, 对应于苯甲酸基团的苯环不饱和=C-H 的伸缩振动, 也就是说合成的 Co 基有机配体结构物质中发生了与苯甲酸吸收峰位置的微小偏移, 这样说明苯甲酸基团键联到金属有机化合物分子结构上。配合核磁共振分析结果, 解析出分子结构 Co₁₂(C₆H₅OO)₁₂(CH₃C₂N₂H₃)₁₂(CH₃COO)₁₈(H₂O)₆, 如图 2A 所示。其为以苯甲酸、N-甲基咪唑、醋酸根为配体, 含有 12 个 Co 环形的多核配合物, 除 N-甲基咪唑外, 其余配体均以桥连的形式接在 Co 环的四周。可见, 通过本实施例的方法制备得到的物质为金属有机配体纳米颗粒。

实施例 2-4

0.5wt% PAG-1 (N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯) 加入到实施例 1 中的所制备的溶液中 (5.0wt%), 溶剂为丙二醇单乙醚醋酸酯, 以 2000rpm 的转速旋涂到硅片上, 后在 50 °C 的热台上加热 1 分钟。将上述光刻胶膜在 254nm 紫外汞灯下曝光, 剂量为 150mJ/cm², 用均三甲苯为显影剂, 分别显影 3s、5s、7s, 得到 half-pitch 为 9.04μm、10.01μm、10.62μm 线条曝光图案, 分别见图 4、5、6。

实施例 5-7

0.5wt% PAG-1 (N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯) 加入到实施例 1 中的所制备的溶液中 (5.0wt%), 溶剂为丙二醇单乙醚醋酸酯, 以 2000rpm 的转速旋涂到硅片上, 后在 60 °C 的热台上加热 1 分钟。将上述光刻胶膜在 254nm 紫外汞灯下曝光, 剂量为 150mJ/cm², 用均三甲苯为显影剂, 分别显影 3s、5s、7s, 得到 half-pitch 为 9.48μm、9.74μm、9.92μm 线条曝光图案, 分别见图 7、8、9。

实施例 8-10

0.5wt% PAG-1 (N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯) 加入到实施例 1 中的所制备的溶液中 (5.0wt%), 溶剂为丙二醇单乙醚醋酸酯, 以 2000rpm 的转速旋涂到硅片上, 后在 70 °C 的热台上加热 1 分钟。将上述光刻胶膜在 254nm 紫外汞灯下曝光, 剂量为 150mJ/cm², 用均三甲苯为显影剂, 分别显影 3s、5s、7s, 得到 half-pitch 为 9.48μm、10.62μm、10.62μm 线条曝光图案, 分别见图 10、11、12。

实施例 11-13

0.5wt% PAG-1 (N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯) 加入到实施例 1 中的所制备的溶液中 (5.0wt%), 溶剂为丙二醇单乙醚醋酸酯, 以 2000rpm 的转速旋涂到硅片上, 后在 80 °C 的热台上加热 1 分钟。将上述光刻胶膜在 254nm 紫外汞灯下曝光, 剂量为 150mJ/cm², 用均三甲苯为显影剂, 分别显影 3s、5s、7s, 得到 half-pitch 为 9.04μm、10.01μm、11.06μm 线条曝光图案, 分别见图 13、14、15。

实施例 14

将 5.44 g (40 mmol) 间甲基苯甲酸和 4.98 g (20 mmol) 醋酸钴分别加入 100 mL 烧瓶中, 加入 45 mL 四氢呋喃。加入 1.67 ~ 2.30 g (20 ~ 28 mmol) 1-甲基咪唑在 25 ~ 125 °C 下搅拌加热 24 小时。产物在 70~140mBar, 30~45 °C 下旋蒸 20~40 分钟, 得到紫色粘稠液体。对产物进行 DLS 粒度测试, 结果如图 1 右侧曲线所示, 可以看出, 所制备的体系是纳米颗粒 (平均粒径 4.3nm)。进一步, 将液体在低温下静置可以得到结晶体, 对其进行红外光谱测试, 得到如

图3所示的测试结果,可以看出,在 2922cm^{-1} 、 3130cm^{-1} 均有一个吸收峰,游离的间甲基苯甲酸除了在 $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 之间有一个对应于苯甲酸基团的苯环不饱和 =C-H 的伸缩振动吸收峰之外,在 3000cm^{-1} 以下会有一个额外的烷基 C-H 峰,而本实施例所制备的产物的红外吸收光谱也在这两个位置附近有对应的吸收峰,并且发生了微小偏移,这样说明间甲基苯甲酸基团键联到金属有机化合物分子结构上。通过本实施例的方法制备得到的物质为金属有机配体纳米颗粒。分子结构如图2B所示, $\text{Co}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{COO})_4(\text{CH}_3\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3)_2$ 。

实施例 15-17

0.5wt% PAG-1 (N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯) 加入到实施例14中的所制备的溶液中 (5.0wt%), 溶剂为丙二醇单乙醚醋酸酯, 以2000rpm的转速旋涂到硅片上, 后在 50°C 的热台上加热1分钟。将上述光刻胶膜在254nm紫外汞灯下曝光, 剂量为 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$, 用均三甲苯为显影剂, 分别显影3s、5s、7s, 得到 half-pitch 为 $1\mu\text{m}$ 线条曝光图案, 分别见图16、17、18。

实施例 18-20

0.5wt% PAG-1 (N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯) 加入到实施例14中的所制备的溶液中 (5.0wt%), 溶剂为丙二醇单乙醚醋酸酯, 以2000rpm的转速旋涂到硅片上, 后在 60°C 的热台上加热1分钟。将上述光刻胶膜在254nm紫外汞灯下曝光, 剂量为 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$, 用均三甲苯为显影剂, 分别显影3s、5s、7s, 得到 half-pitch 为 $1\mu\text{m}$ 线条曝光图案, 分别见图19、20、21。

实施例 21-23

0.5wt% PAG-1 (N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯) 加入到实施例14中的所制备的溶液中 (5.0wt%), 溶剂为丙二醇单乙醚醋酸酯, 以2000rpm的转速旋涂到硅片上, 后在 70°C 的热台上加热1分钟。将上述光刻胶膜在254nm紫外汞灯下曝光, 剂量为 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$, 用均三甲苯为显影剂, 分别显影3s、5s、7s, 得到 half-pitch 为 $1\mu\text{m}$ 线条曝光图案, 分别见图22、23、24。

实施例 24-26

0.5wt% PAG-1 (N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯) 加入到实施例14中的所制备的溶液中 (5.0wt%), 溶剂为丙二醇单乙醚醋酸酯, 以2000rpm的转速旋涂到硅片上, 后在 80°C 的热台上加热1分钟。将上述光刻胶膜在254nm紫外汞灯下曝光, 剂量为 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$, 用均三甲苯为显影剂, 分别显影3s、5s、7s, 得到 half-pitch 为 $1\mu\text{m}$ 线条曝光图案, 分别见图25、26、27。

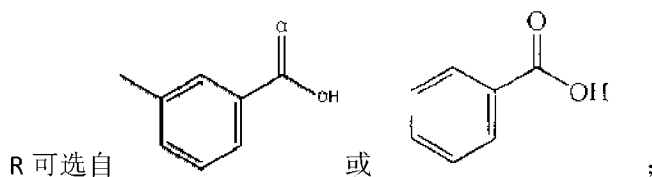
实施例 27

10wt% PAG-1 (N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯) 加入到实施例14中的所制备的溶液中 (3.5wt%), 溶剂为丙二醇单乙醚醋酸酯, 以2000rpm的转速旋涂到硅片上, 后在 60°C 的热台上加热1分钟。进行EBL曝光, 剂量为 $850\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 束流强度 $1.0\sim 3.0\text{A}$, 用均三甲苯做显影剂, 显影时间为9s, 得到 half-pitch 为100nm线条, 见图28。

综上, 本发明获得了多种有效的纳米颗粒以及相应的组合物, 验证了结构和中紫外下以及电子束光刻 (EBL) 条件下具备良好的光刻性能, 其可以实现高分辨、高灵敏度、低线条粗糙度等更优异的光刻性能。

权利要求书

1. 一种 Co 基有机配位纳米颗粒，其特征在于，组成通式为： $\text{Co}_m\text{R}_n\text{Q}_x\text{M}_y\text{N}_z$ ，其中，Co 为二价 Co 和三价 Co 两种离子；m、n、x 均大于 0，y、z 大于等于 0；



Q 可选自咪唑及其衍生物；

M 为羧酸；

N 为结晶水；

所述 Co 基有机配位纳米颗粒晶体的尺寸为 1nm-5nm。

2. 根据权利要求 1 所述的 Co 基有机配位纳米颗粒，其特征在于，所述纳米颗粒结构为 $\text{Co}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{12}(\text{CH}_3\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3)_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ 或 $\text{Co}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{COO})_4(\text{CH}_3\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3)_2$ 。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 Co 基有机配位纳米颗粒的制备方法，其特征在于，具体包括以下步骤：将间甲基苯甲酸或苯甲酸、醋酸钴分别加入烧瓶中，加入有机溶剂将所述间甲基苯甲酸或苯甲酸和所述醋酸钴溶解，之后再加入 1-甲基咪唑，在一定温度条件下持续搅拌，在一定蒸汽压力下旋蒸得到产物。
4. 根据权利要求 3 所述的 Co 基有机配位纳米颗粒的制备方法，其特征在于：所述间甲基苯甲酸或苯甲酸和所述醋酸钴的摩尔比范围为 0.5~2，所述间甲基苯甲酸或苯甲酸：醋酸钴：1-甲基咪唑的摩尔比范围为 1：1：（1~3）。
5. 根据权利要求 3 所述的 Co 基有机配位纳米颗粒的制备方法，其特征在于：所述有机溶剂选自乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单乙醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、1-乙氧基-2 丙醇、四氢呋喃、甲醇、乙醇、丙醇中的任意一种或多种。
6. 根据权利要求 3 所述的 Co 基有机配位纳米颗粒的制备方法，其特征在于：搅拌温度控制在 25~125℃，旋蒸压力范围控制在 70~140mBar，旋蒸温度控制在 30~45℃。
7. 一种光刻胶组合物，包括如权利要求 1 或 2 所述的 Co 基有机配位纳米颗粒，光引发剂

和有机分散溶剂，所述光引发剂占据组合物的 0.5wt%-10wt%，纳米颗粒占据组合物的 3wt%-20wt%。

8. 根据权利要求 7 所述的光刻胶组合物，其特征在于：所述光引发剂选自 N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸、1,4-氨基萘磺酸、2-氨基-5,7-萘二磺酸、叔丁基苯基碘鎓盐全氟辛烷磺酸、三苯基铊全氟丁烷磺酸、三苯基铊全氟丁基和三苯基铊三氟磺酸中的任意一种或多种。
9. 根据权利要求 7 所述的光刻胶组合物，其特征在于：所述有机分散溶剂选自乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单乙醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、1-乙氧基-2 丙醇、甲醇、乙醇、丙醇中的任意一种或多种。
10. 一种形成光刻图案的方法，其特征在于采用如权利要求 7-9 任一项所述的光刻胶组合物，将所述光刻胶组合物以旋涂方式滴加到基板上，并在热台上加热，再用电子束或中紫外、深紫外、极紫外曝光，采用显影剂显影，旋涂转速为 1500~2500rpm；热台加热温度控制在 50~80℃，加热时间控制在 40~120s，曝光剂量为 50mJ/cm²~500 mJ/cm²，显影时间 3-10s。
11. 根据权利要求 10 所述的形成光刻图案的方法，其特征在于，所述显影剂选自十氢化萘、四氢化萘、茛、茛满、喹啉、1-甲基萘、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、正己烷及环己烷中的任意一种或多种的混合物，显影温度为室温或者 20℃~50℃。
12. 根据权利要求 10 所述的形成光刻图案的方法，其特征在于，除有机分散溶剂后的预成膜层的厚度可以为 10nm~100nm。
13. 权利要求 1 或 2 所述的 Co 基有机配位纳米颗粒的用途，主要用于电子束、中紫外、深紫外或极紫外光刻胶。

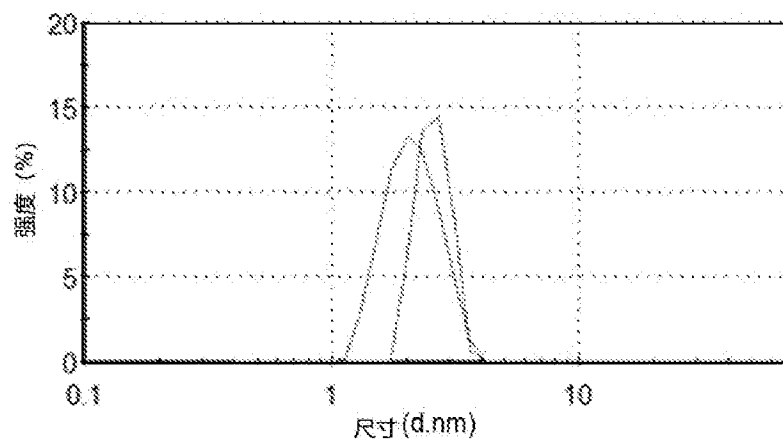


图 1

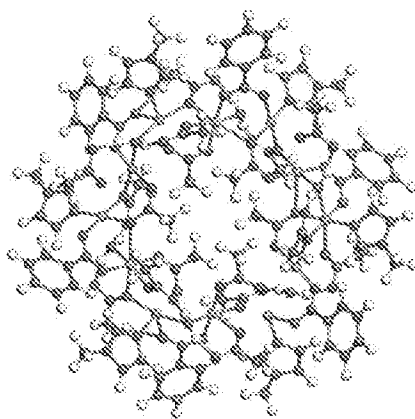


图 2A

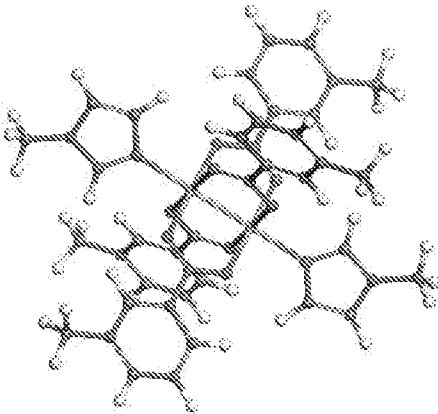


图 2B

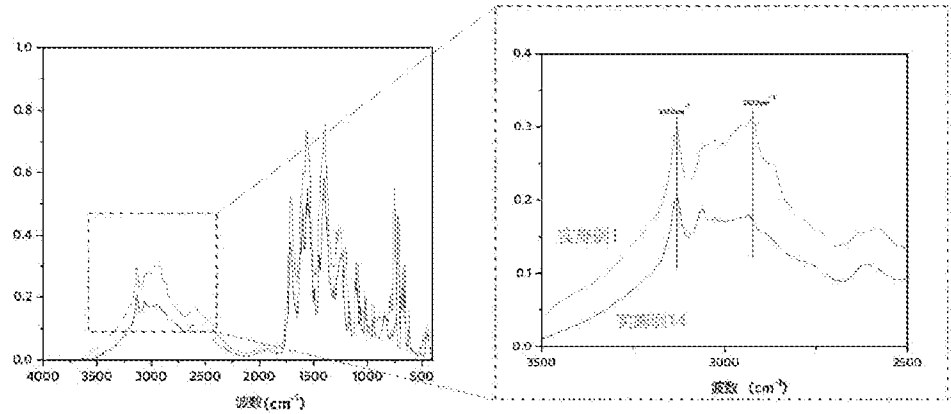


图 3

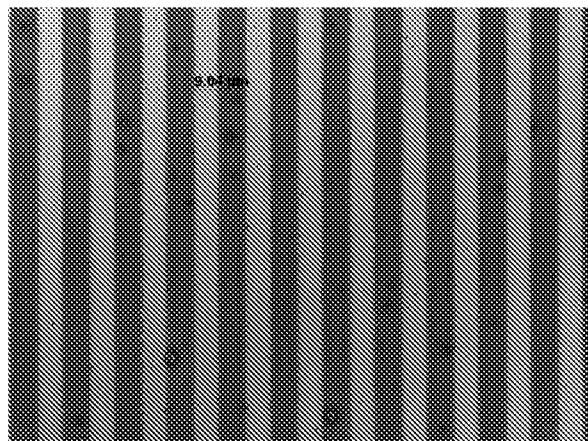


图 4

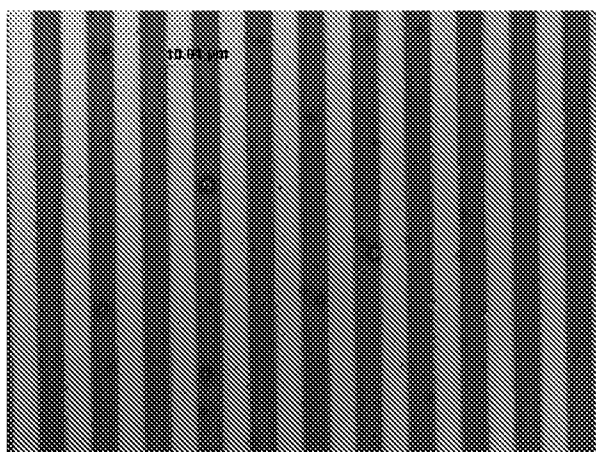


图 5

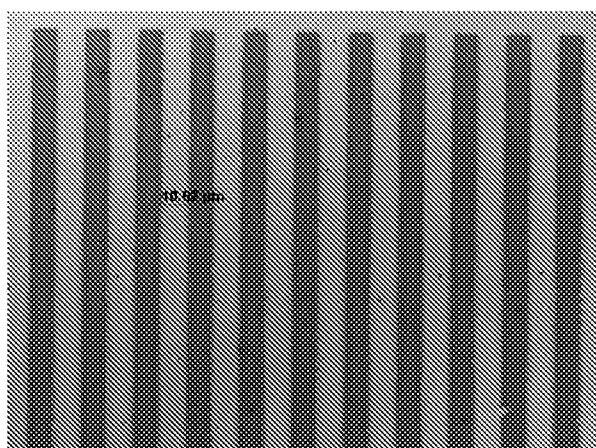


图 6

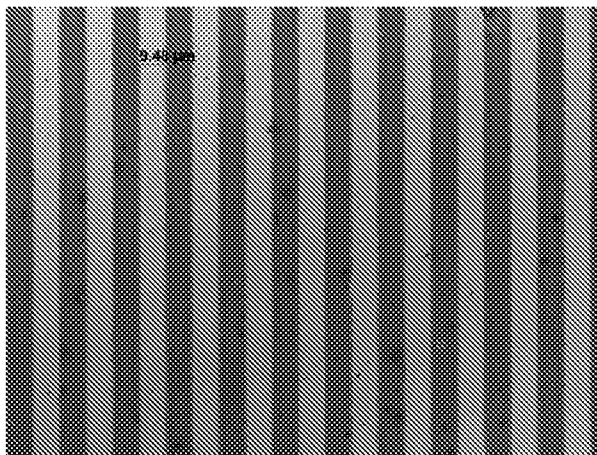


图 7

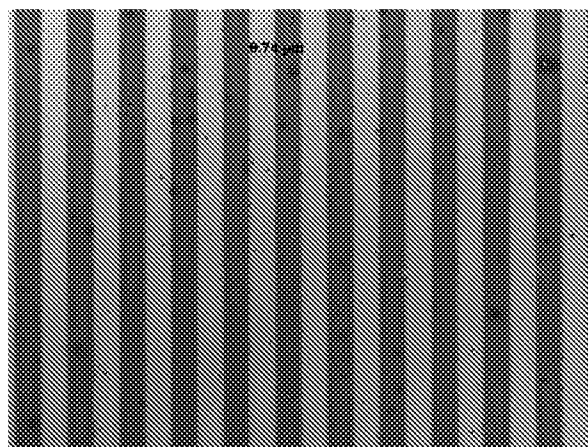


图 8

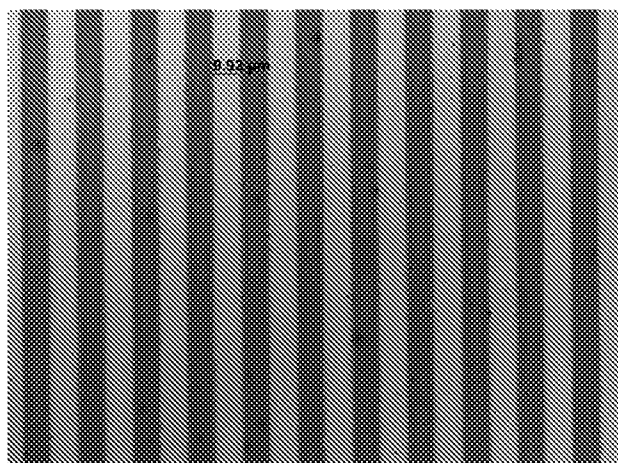


图 9

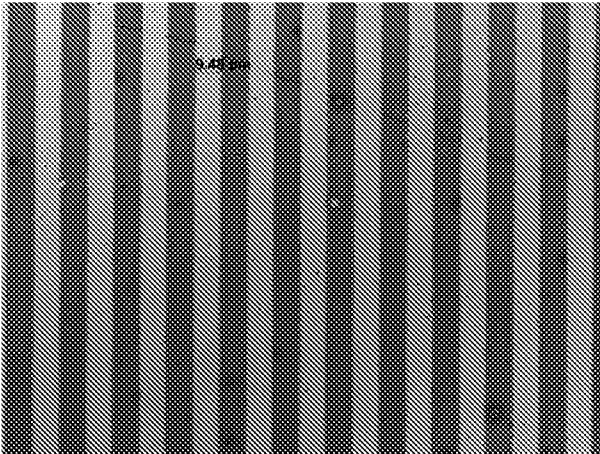


图 10

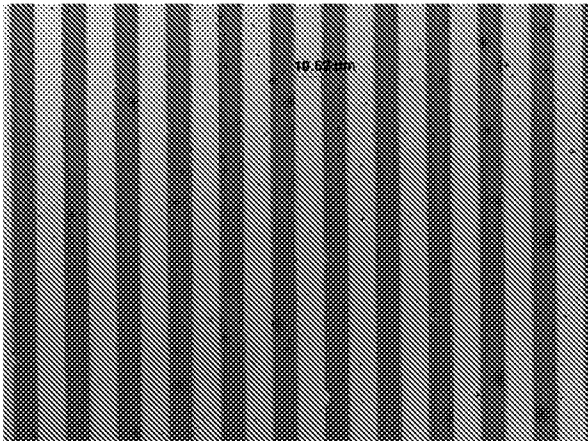


图 11

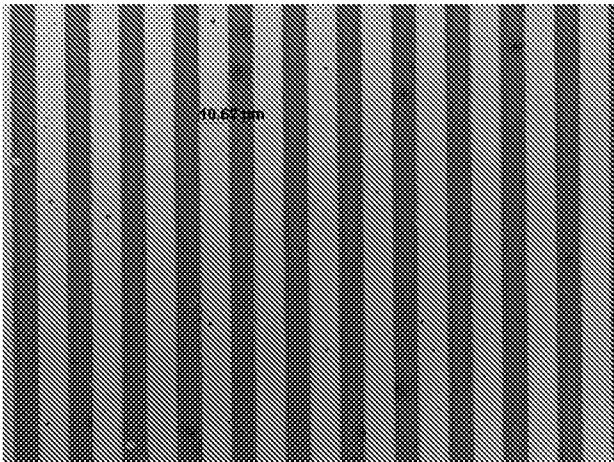


图 12

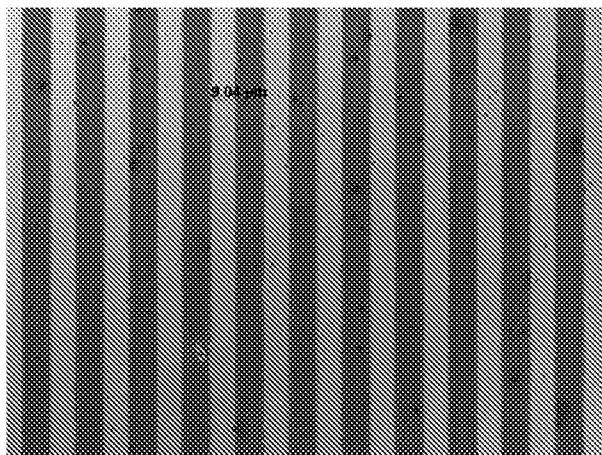


图 13

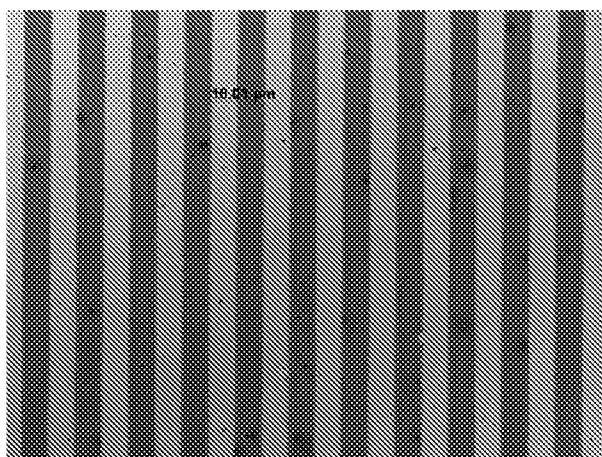


图 14

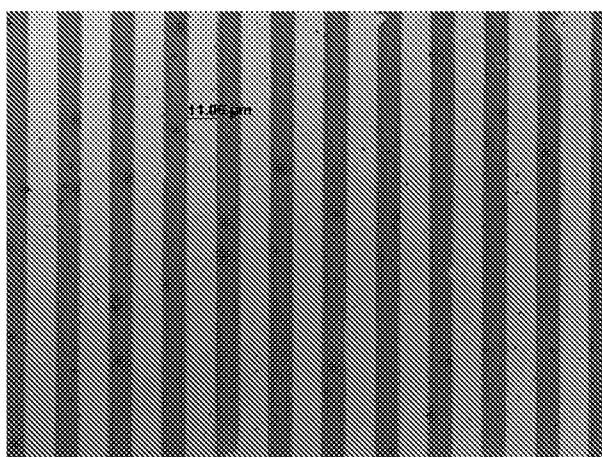


图 15

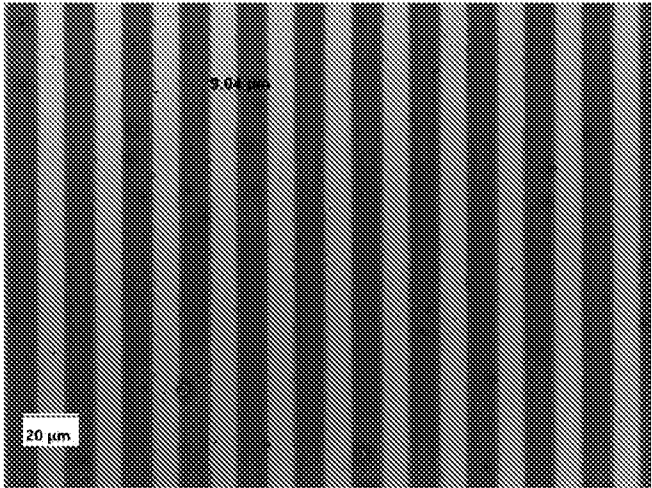


图 16

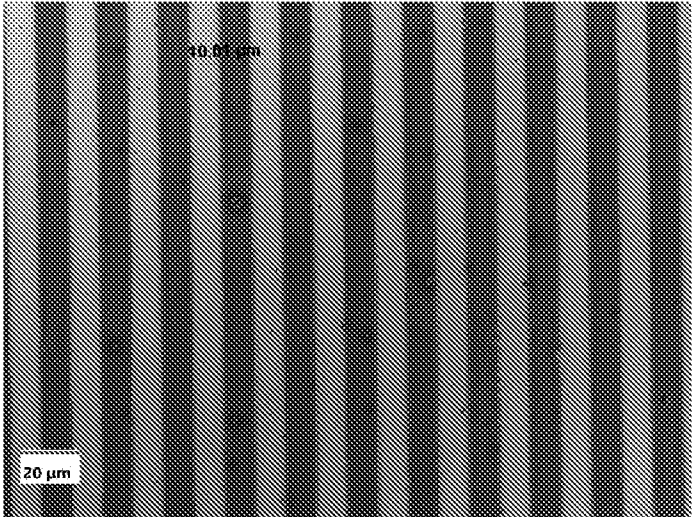


图 17

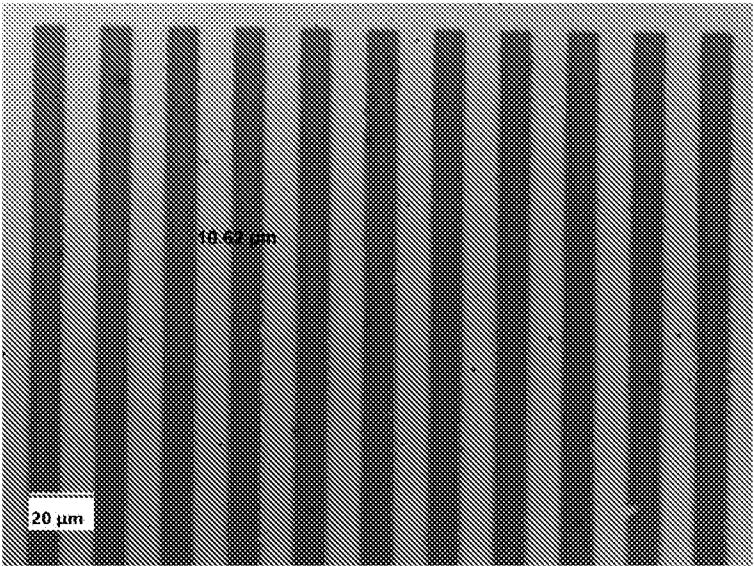


图 18

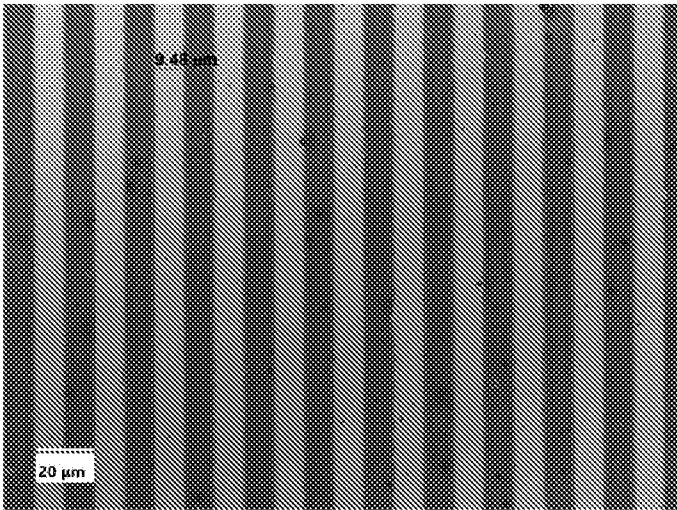


图 19

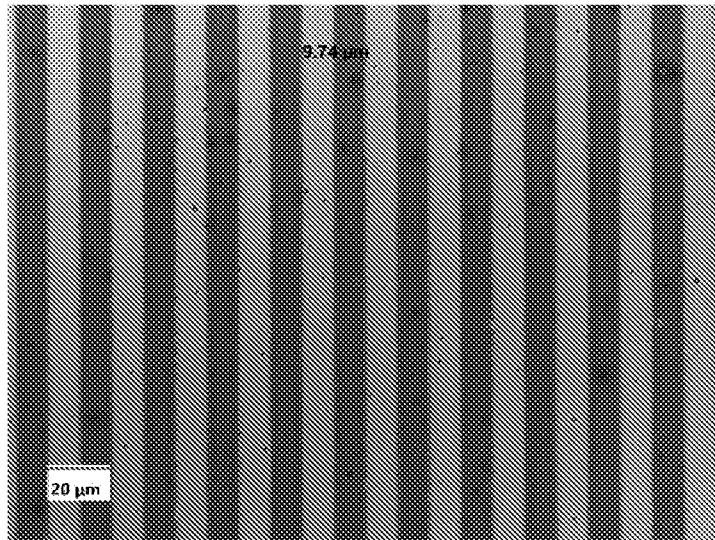


图 20

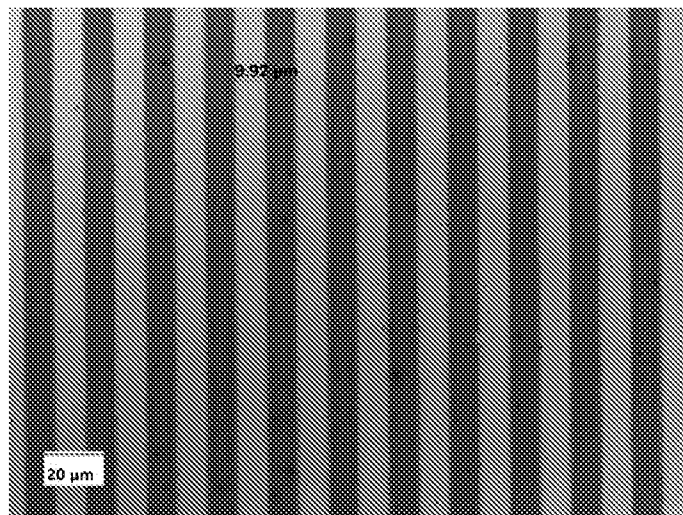


图 21

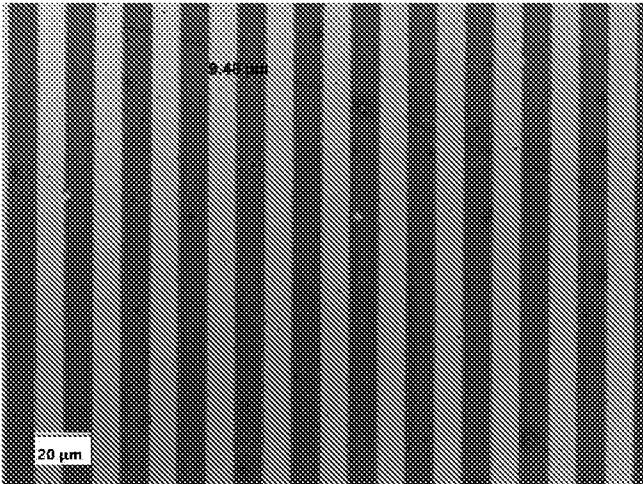


图 22

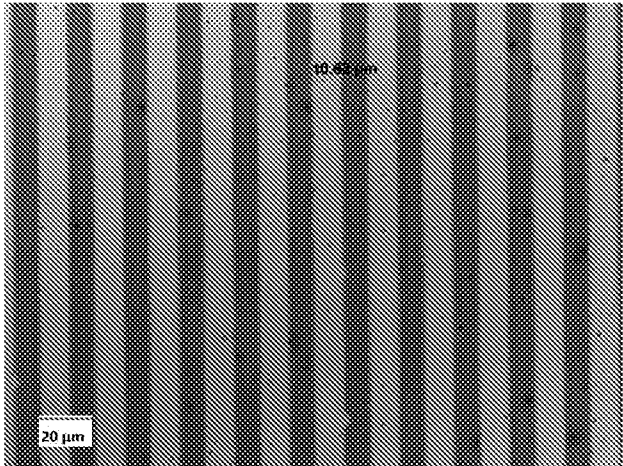


图 23

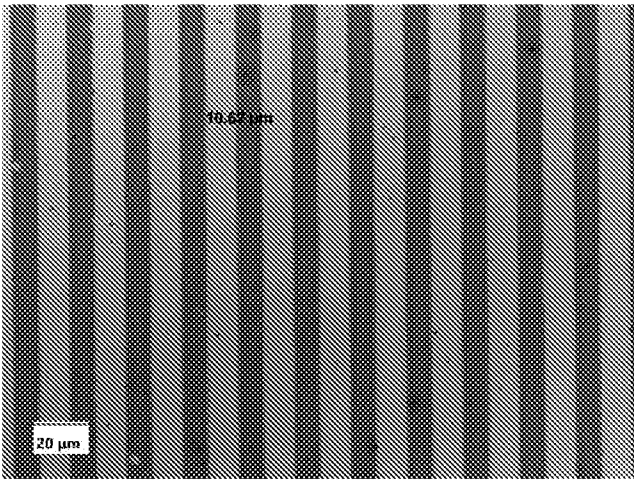


图 24

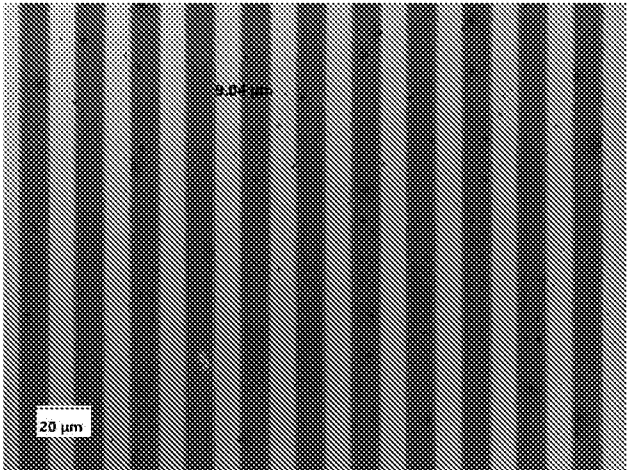


图 25

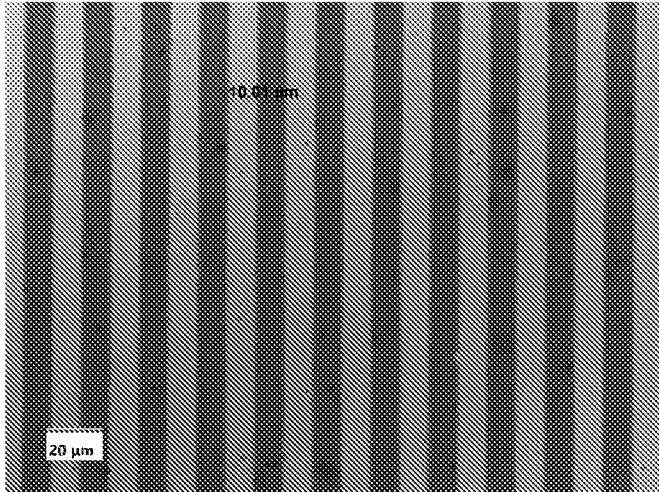


图 26

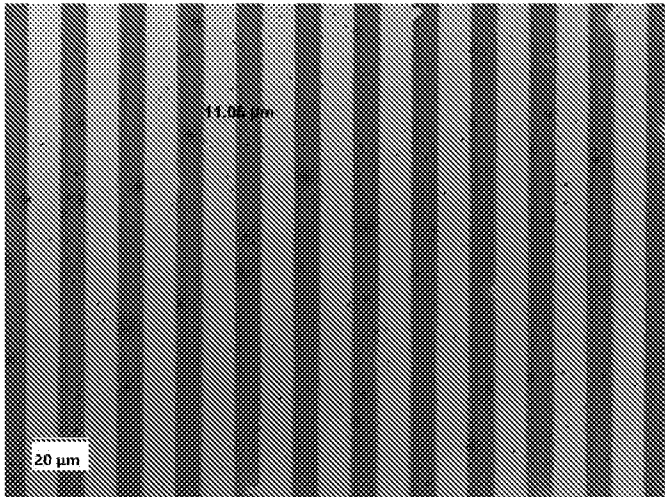


图 27

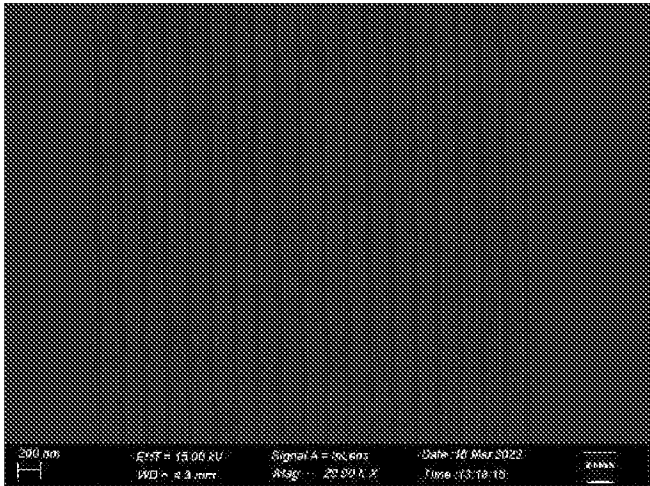


图 28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/099422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/00(2006.01)i; G03F 1/76(2012.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F 7/-; G03F 1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, WPABSC, DWPI, STN (CAPLUS, REGISTRY), CNKI: 苯甲酸, 光刻胶, 纳米颗粒, 乙酸, 咪唑, 钴, 羧酸, Benzoic acid, photoresist, nanoparticles, acetic acid, imidazole, cobalt, carboxylic acid, Co

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 114675488 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.) 28 June 2022 (2022-06-28) description, paragraphs 52, 106-109, and 126-128	1-13
A	CN 115407607 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 29 November 2022 (2022-11-29) entire document, in particular claims 1-2	1-13
A	US 2021149299 A1 (AIST) 20 May 2021 (2021-05-20) embodiments 1-6	1-13
A	US 2021191261 A1 (AIST) 24 June 2021 (2021-06-24) embodiment 1	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 2024

Date of mailing of the international search report

24 September 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/099422

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114675488	A	28 June 2022	None			
CN	115407607	A	29 November 2022	None			
US	2021149299	A1	20 May 2021	JPWO	2020004172	A1	13 May 2021
				JP	7028482	B2	02 March 2022
				TW	202000681	A	01 January 2020
				TWI	779202	B	01 October 2022
				KR	20210011973	A	02 February 2021
				KR	102556387	B1	18 July 2023
				WO	2020004172	A1	02 January 2020
US	2021191261	A1	24 June 2021	US	11747724	B2	05 September 2023

A. 主题的分类

G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/00(2006.01)i; G03F 1/76(2012.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G03F 7/-; G03F 1/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT,WPABSC,DWPI,STN (CAPLUS、REGISTRY),CNKI:苯甲酸,光刻胶,纳米颗粒,乙酸,咪唑,钴,羧酸,Benzoic acid, photoresist, nanoparticles, acetic acid, imidazole, cobalt, carboxylic acid,Co

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 114675488 A (清华大学等) 2022年6月28日 (2022 - 06 - 28) 说明书第52、106-109、126-128段	1-13
A	CN 115407607 A (大连理工大学等) 2022年11月29日 (2022 - 11 - 29) 全文, 特别是权利要求1-2	1-13
A	US 2021149299 A1 (AIST) 2021年5月20日 (2021 - 05 - 20) 实施例1-6	1-13
A	US 2021191261 A1 (AIST) 2021年6月24日 (2021 - 06 - 24) 实施例1	1-13

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年9月23日

国际检索报告邮寄日期

2024年9月24日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

秦茜

电话号码 (+86) 010-62084475

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/099422

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	114675488	A	2022年6月28日	无			
CN	115407607	A	2022年11月29日	无			
US	2021149299	A1	2021年5月20日	JPWO	2020004172	A1	2021年5月13日
				JP	7028482	B2	2022年3月2日
				TW	202000681	A	2020年1月1日
				TWI	779202	B	2022年10月1日
				KR	20210011973	A	2021年2月2日
				KR	102556387	B1	2023年7月18日
				WO	2020004172	A1	2020年1月2日
US	2021191261	A1	2021年6月24日	US	11747724	B2	2023年9月5日