(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119644670 A
(43)申请公布日 2025.03.18

(21)申请号 202410834309.4

(22)申请日 2024.06.26

(30)优先权数据
10-2023-0124247 2023.09.18 KR

(71)申请人 三星电子株式会社
地址 韩国京畿道
申请人 高丽大学校 产学协力团

(72)发明人 高次元 尹孝在 西恒宽 林佳英

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 金拟粲

(51)Int.Cl.
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/20(2006.01)

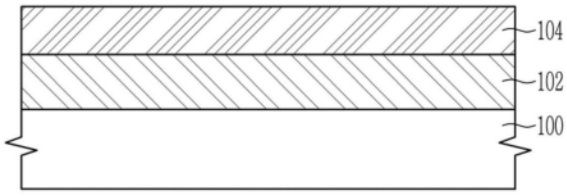
权利要求书10页 说明书41页 附图11页

(54)发明名称

光致抗蚀剂组合物和使用光致抗蚀剂组合物形成图案的方法

(57)摘要

本发明涉及光致抗蚀剂组合物和使用光致抗蚀剂组合物形成图案的方法。公开了光致抗蚀剂组合物,其包括有机金属化合物和溶剂,所述有机金属化合物包括:包括金属、与所述金属配位的第一杂原子和与所述金属共价键合的第二杂原子的环、和取代或稠合到所述环的芳族环。



CN 119644670 A

1.光致抗蚀剂组合物,包括:

有机金属化合物,其包括

包括金属、与所述金属配位的第一杂原子和与所述金属共价键合的第二杂原子的环,和

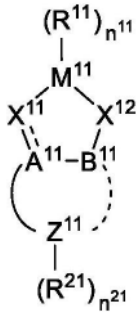
取代或稠合到所述环的芳族环;以及

溶剂。

2.如权利要求1所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式1表示:

[化学式1]



其中,在化学式1中,

M^{11}为选自Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属,

X^{11}和X^{12}为各自独立地选自O、S或NR',

A^{11}和B^{11}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

Z^{11}为取代A^{11}的芳族环,或者Z^{11}为与A^{11}和B^{11}稠合以形成芳族环的包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

R^{11}和R^{21}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者R^{11}为与M^{11}配位的溶剂,或者R^{11}和R^{21}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

R'各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,

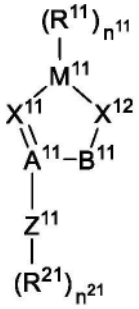
n^{11}为M^{11}的能取代位置的数量,以及

n^{21}为芳族环的能取代位置的数量。

3.如权利要求2所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式2表示:

[化学式2]

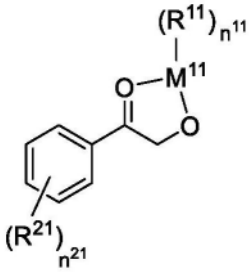


其中,Z^{11}为取代A^{11}的芳族环。

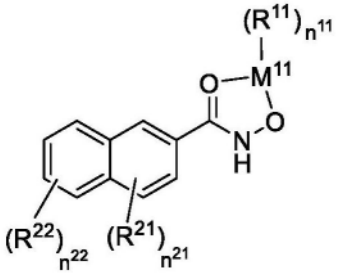
4.如权利要求3所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式2-1或2-2表示:

[化学式2-1]



[化学式2-2]



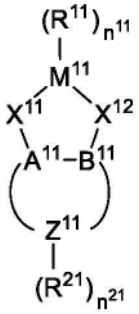
,

其中,在化学式2-2中,R^{22}为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,和n^{22}为整数4。

5.如权利要求2所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式3表示:

[化学式3]

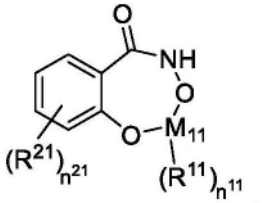


。

6.如权利要求5所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式3-1表示:

[化学式3-1]

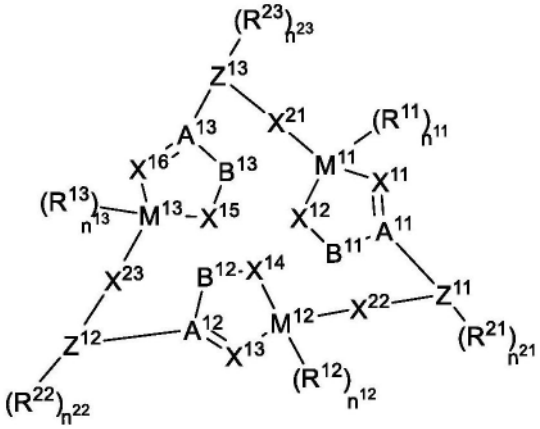


。

7.如权利要求1所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式4表示:

[化学式4]



其中,在化学式4中,

M^{11}至M^{13}各自独立地为选自Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属,

X^{11}至X^{16}各自独立地选自O、S或NR',

A^{11}至A^{13}、B^{11}至B^{13}、和X^{21}至X^{23}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

Z^{11}至Z^{13}各自独立地为取代A^{11}至A^{13}的芳族环,

R^{11}至R^{13}和R^{21}至R^{23}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者R^{11}至R^{13}为分别与M^{11}至M^{13}配位的溶剂,

R'各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,

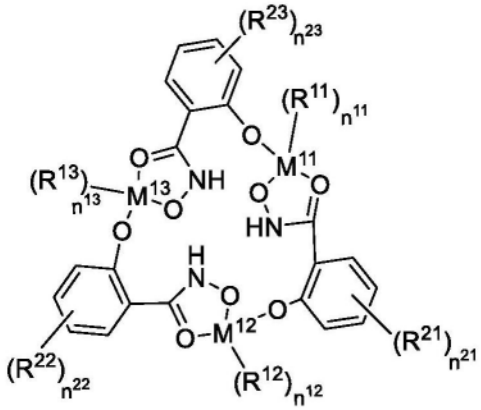
n^{11}至n^{13}各自独立地为M^{11}至M^{13}各自的能取代位置的数量;以及

n^{21}至n^{23}各自独立地为Z^{11}至Z^{13}各自的能取代位置的数量。

8.如权利要求7所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式4-1表示:

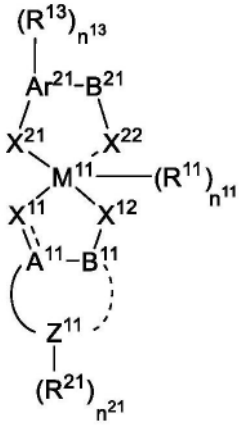
[化学式4-1]



9.如权利要求2所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式5表示:

[化学式5]



其中,在化学式5中,

X^{21}和X^{22}各自独立地选自O、S或NR',

B^{21}为选自单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

Ar^{21}为取代X^{21}和B^{21}的芳族环,

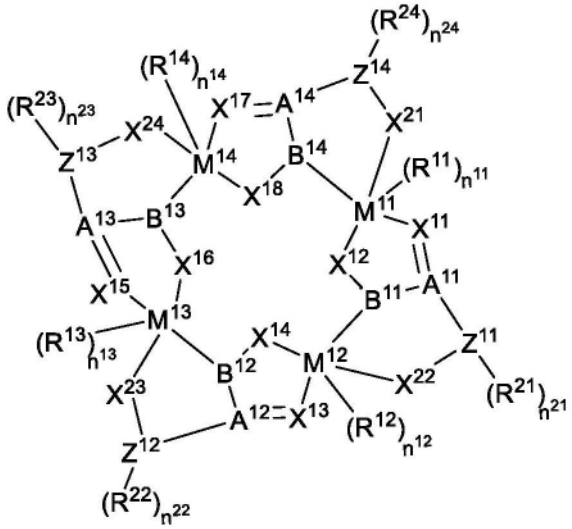
R^{13}为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者R^{13}和R^{21}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

n^{13}为Ar^{21}的能取代位置的数量。

10.如权利要求2所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式6表示:

[化学式6]



其中,在化学式6中,

M^{11}至M^{14}各自独立地为选自Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属,

X^{11}至X^{18}各自独立地选自O、S或NR',

A^{11}至A^{14}、B^{11}至B^{14}、和X^{21}至X^{24}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

Z^{11}至Z^{14}各自独立地为取代A^{11}至A^{14}和X^{11}至X^{14}的芳族环,

R^{11}至R^{14}和R^{21}至R^{24}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者R^{11}至R^{14}为分别与M^{11}至M^{14}的一个或多个配位的溶剂,

R'各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,

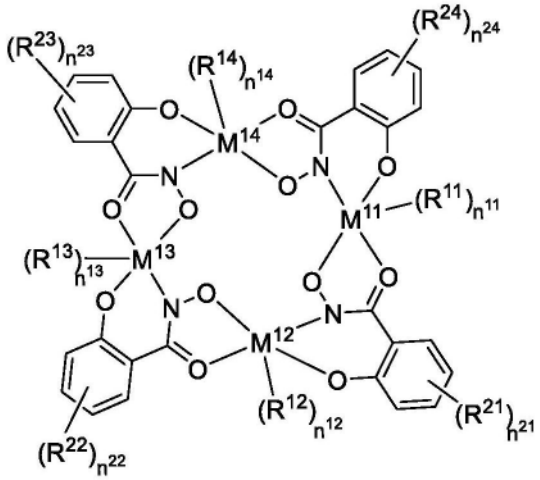
n^{11}至n^{14}分别各自独立地为M^{11}至M^{14}各自的能取代位置的数量,以及

n^{21}至n^{24}分别各自独立地为Z^{11}至Z^{14}各自的能取代位置的数量。

11.如权利要求10的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式6-1表示:

[化学式6-1]

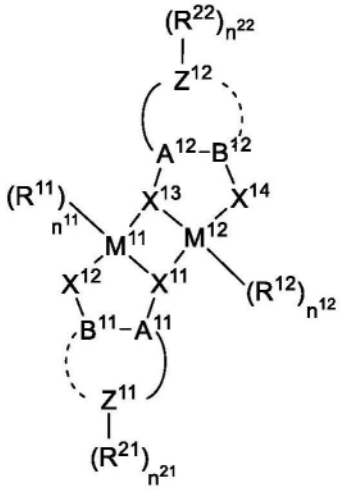


。

12.如权利要求2所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式7表示:

[化学式7]



其中,在化学式7中,

M^{11}和M^{12}各自独立地为选自Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属,

X^{11}至X^{14}各自独立地选自O、S或NR',

A^{11}、A^{12}、B^{11}和B^{12}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

Z^{11}和Z^{12}各自独立地为取代A^{11}和A^{12}的芳族环,或者Z^{11}和Z^{12}各自独立地为稠合到A^{11}和B^{11}或A^{12}和B^{12}以形成芳族环的包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

R^{11}和R^{12}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者R^{11}和R^{12}为分别与M^{11}和M^{12}各自配位的溶剂,

R^{21}和R^{22}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者R^{21}和R^{22}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

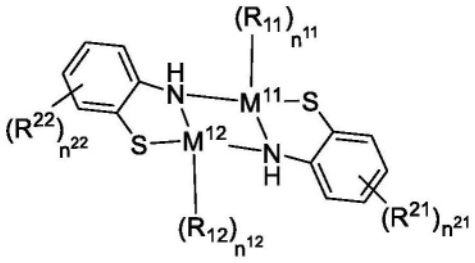
n^{11}和n^{12}分别各自独立地为M^{11}和M^{12}各自的能取代位置的数量,以及

n^{21}和n^{22}分别各自独立地为Z^{11}和Z^{12}各自的能取代位置的数量。

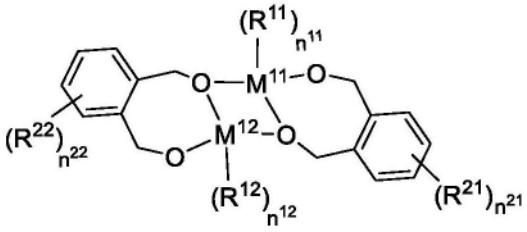
13.如权利要求12所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式7-1至7-3表示:

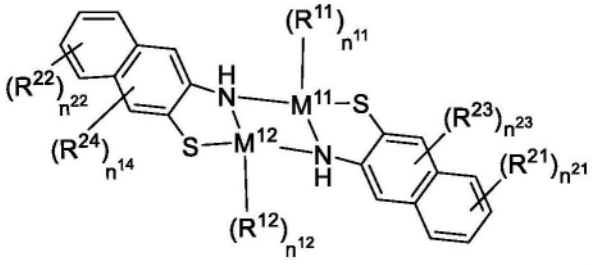
[化学式7-1]



[化学式7-2]



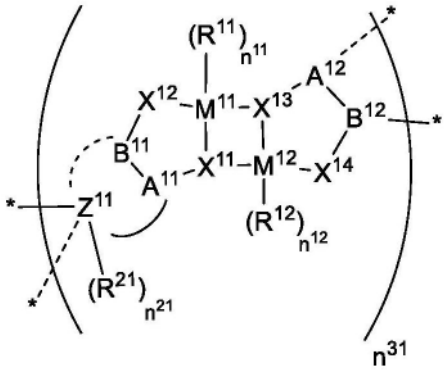
[化学式7-3]



14.如权利要求2所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述有机金属化合物由化学式8表示:

[化学式8]



其中,在化学式8中,

M^{11}和M^{12}各自独立地为选自Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属,

X^{11}至X^{14}各自独立地选自O、S或NR',

A^{11}、A^{12}、B^{11}和B^{12}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

Z^{11}为稠合到A^{11}、B^{11}、A^{12}和B^{12}以形成芳族环的包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

R^{11}、R^{12}和R^{21}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷

基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基，或者R^{11}和R^{12}为分别与M^{11}和M^{12}配位的溶剂，

n^{11}和n^{12}分别各自独立地为M^{11}和M^{12}各自的能取代位置的数量，

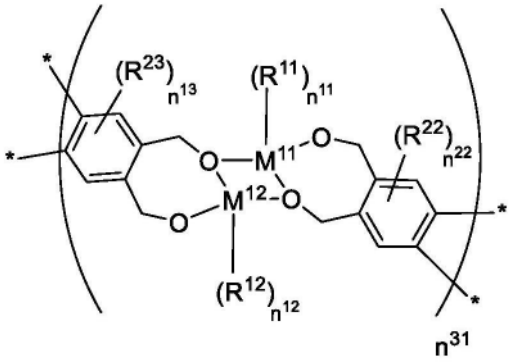
n^{21}为Z^{11}的能取代位置的数量，以及

n^{31}为1至100的整数。

15.如权利要求14所述的光致抗蚀剂组合物，其中

所述有机金属化合物由化学式8-1表示：

[化学式8-1]



其中n^{13}和n^{22}为整数2，

R^{22}和R^{23}为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。

16.如权利要求1所述的光致抗蚀剂组合物，其中

所述有机金属化合物通过使包括所述金属的金属前体和有机配体配位而形成，所述有机配体包括与所述金属键合的所述第一和第二杂原子取代在其中的芳族环，

所述金属前体由化学式9表示，以及

所述有机配体由化学式11至25之一表示：

[化学式9]



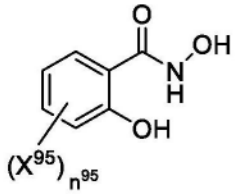
其中，在化学式9中，

M^{11}为选自Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属，

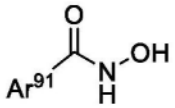
R^{91}为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基，以及

n^{91}为M^{11}的能取代位置的数量，

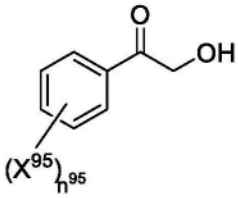
[化学式 11]



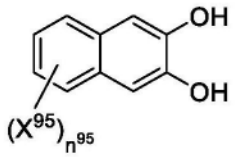
[化学式 12]



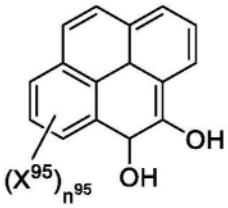
[化学式 13]



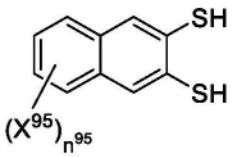
[化学式 14]



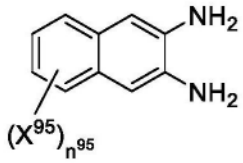
[化学式 15]



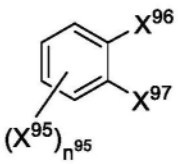
[化学式 16]



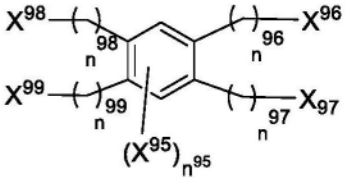
[化学式 17]



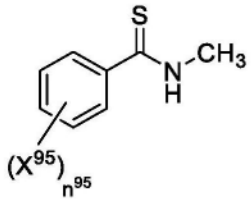
[化学式 18]



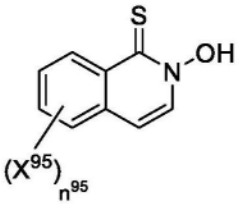
[化学式 19]



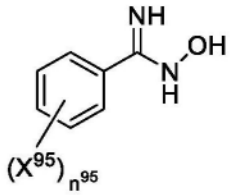
[化学式 20]



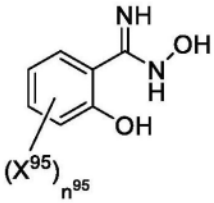
[化学式 21]



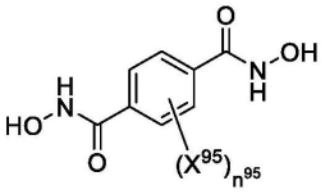
[化学式 22]



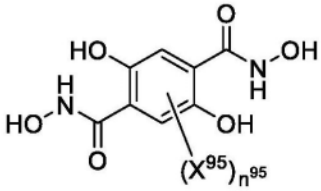
[化学式 23]



[化学式 24]



[化学式 25]



其中,在化学式11至25中,

Ar^{91}为芳基、杂芳基、或其任意组合,

X^{96}和X^{99}各自独立地为包括OH、OR'、SH、SR'、或NR'的取代基,

R'各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,

X^{95}为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,以及

n^{95}为X^{95}取代在其中的芳族环的能取代位置的数量,

n^{96}至n^{99}各自独立地为1至8的整数。

17.如权利要求1所述的光致抗蚀剂组合物,其中

所述光致抗蚀剂组合物以基于所述光致抗蚀剂组合物的总重量的1重量%至30重量%的量包括所述有机金属化合物。

18.如权利要求1所述的光致抗蚀剂组合物,其中

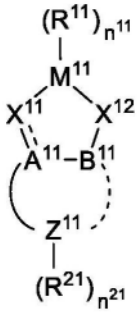
所述溶剂选自芳族化合物、醇、醚、酯、酮、石脑油、或其混合物。

19.光致抗蚀剂组合物,包括

由化学式1表示的有机金属化合物;和

溶剂

[化学式1]



其中,在化学式1中,

M^{11}为选自Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属,

X^{11}和X^{12}各自独立地选自O、S或NR',

A^{11}和B^{11}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

Z^{11}为取代A^{11}的芳族环,或者Z^{11}为与A^{11}和B^{11}一起形成芳族环的包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

R^{11}和R^{21}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者R^{11}为与M^{11}配位的溶剂,或者R^{11}和R^{21}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,

R'各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,

n^{11}为M^{11}的能取代位置的数量,以及

n^{21}为芳族环的能取代位置的数量。

20.形成图案的方法,所述方法包括:

在基板上形成待蚀刻的膜;

通过将如权利要求1-19任一项所述的光致抗蚀剂组合物施加在所述待蚀刻的膜上而形成光致抗蚀剂膜;

图案化所述光致抗蚀剂膜以形成光致抗蚀剂图案;以及

使用所述光致抗蚀剂图案作为蚀刻掩模来蚀刻所述待蚀刻的膜。

光致抗蚀剂组合物和使用光致抗蚀剂组合物形成图案的方法

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在韩国知识产权局于2023年9月18日提交的韩国专利申请No.10-2023-0124247的优先权,其全部内容通过引用引入本文中。

技术领域

[0003] 本公开内容涉及光致抗蚀剂组合物和使用其形成图案的方法。更具体地,本公开内容涉及包括多核的基于金属的超分子的用于极紫外光刻法的光致抗蚀剂组合物和使用其形成图案的方法。

背景技术

[0004] EUV(极紫外)光刻法是用于制造下一代半导体器件的一种技术。EUV光刻法是使用具有约13.5nm波长的EUV线作为曝光光源的图案形成技术。根据EUV光刻法,可在半导体器件的制造期间的曝光过程中形成极小的图案(例如,小于或等于约20nm)。

[0005] EUV光刻法通过相容的光致抗蚀剂的显影来实现,其可在小于或等于约16nm的空间分辨率下进行。当前,正在努力满足对于下一代器件的传统化学放大(CA)光致抗蚀剂的不足规格(技术参数),例如分辨率、感光速度(photospeed)和特征粗糙度(或称为线边缘粗糙度(LER))。

[0006] 由于这些聚合物型光致抗蚀剂中的酸催化反应所致的固有的图像模糊限制在小的特征尺寸方面的分辨率,这在电子束(e-beam)光刻法中是众所周知的。CA光致抗蚀剂被设计用于高灵敏度,但由于其典型的元素组成降低在约13.5nm波长下的光致抗蚀剂的光吸收且因此降低其灵敏度,从而CA光致抗蚀剂在EUV曝光下可具有更多的困难。

[0007] 此外,由于粗糙度问题,CA光致抗蚀剂在小的特征尺寸方面可具有困难,并且随着感光速度降低,CA光致抗蚀剂的线边缘粗糙度(LER)在实验上增加,这部分地由于酸催化过程的本质。

[0008] 由于CA光致抗蚀剂的缺点和问题,在半导体工业中需要新型的高性能光致抗蚀剂。

发明内容

[0009] 本公开内容的一个方面提供光致抗蚀剂组合物,其能够使用极紫外线(EUV)形成(例如,配置为形成和/或可形成)具有20nm或更小的尺寸的图案,在仅单次曝光过程的情况下实现高的分辨率和低的线边缘粗糙度(LER),由于光致抗蚀剂组合物具有优异的水分稳定性和环境稳定性而降低晶片间(晶片对晶片,wafer-to-wafer)临界尺寸(CD)偏差,和/或通过减少在未曝光区域中的光致抗蚀剂残留来减少缺陷的发生。

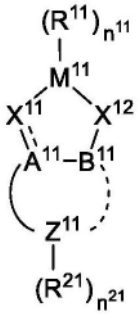
[0010] 本公开内容的另一方面提供使用光致抗蚀剂组合物形成图案的方法。

[0011] 根据一个方面的光致抗蚀剂组合物包括:有机金属化合物以及溶剂,所述有机金属化合物包括:包括金属、与所述金属配位的第一杂原子和与所述金属共价键合的第二杂

原子的环、以及取代或稠合到所述环的芳族环。

[0012] 根据另一方面的光致抗蚀剂组合物包括由化学式1表示的有机金属化合物;和溶剂。

[0013] [化学式1]

[0014] 

[0015] 在化学式1中,M^{11}为包括Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属,X^{11}和X^{12}各自独立地为O、S或NR',A^{11}和B^{11}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,Z^{11}为取代A^{11}的芳族环,或者Z^{11}为稠合到A^{11}和B^{11}以形成芳族环的包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,R^{11}和R^{21}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,R^{11}为与M^{11}配位的溶剂,或者R^{11}和R^{21}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团,R'各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,n^{11}为M^{11}的能取代(能结合,能键合)位置的数量,以及n^{21}为所述芳族环的能取代位置的数量。

[0016] 根据另一方面的形成图案的方法包括:在基板上形成待蚀刻的膜;通过将前述光致抗蚀剂组合物施加在待蚀刻的膜上而形成光致抗蚀剂膜;图案化所述光致抗蚀剂膜以形成光致抗蚀剂图案;和使用所述光致抗蚀剂图案作为蚀刻掩模来蚀刻所述待蚀刻的膜。

[0017] 根据示例实施方式,所述光致抗蚀剂组合物能够使用极紫外线形成(例如,配置为形成和/或可形成)具有20nm或更小的尺寸的图案,可在仅单次曝光过程的情况下实现高的分辨率和低的线边缘粗糙度(例如,约1.2nm或更小),可由于优异的水分稳定性和环境稳定性而降低晶片间临界尺寸偏差,并且可通过减少在未曝光区域中的光致抗蚀剂残留来减少缺陷的发生。

附图说明

[0018] 由结合附图进行的以下详细描述,将更清楚地理解实施方式:

[0019] 图1至5为说明形成图案的方法的中间步骤的方面的横截面图。

[0020] 图6至8显示在合成实施例1中制备的示例性有机金属化合物的NMR光谱法波谱结果,分别显示质子NMR、^{13}C NMR和^{119}Sn NMR结果。

[0021] 图9为显示在合成实施例1中制备的有机金属化合物的热重分析结果的图。

[0022] 图10A-10B为在对于电子束的光反应性测试中在曝光之前(10A)和之后(10B)的扫

描电子显微镜(SEM)照片。

[0023] 图11A-11I为对于EUV的光反应性测试的显影后检查(ADI)结果的扫描电子显微镜(SEM)照片。

具体实施方式

[0024] 在下文中,将参考附图详细描述本公开内容的各实施方式,使得本领域普通技术人员可容易地实施本公开内容。本公开内容可以多种不同的形式实施,并且不限于本文中描述的实施方式。

[0025] 附图和说明书应本质上被视为是说明性的而非限制性的。在整个说明书中,相同的附图标记指定相同的元件。

[0026] 此外,在附图中,为了更好地理解和易于描述,任意地呈现各元件的尺寸和厚度,但本公开内容不限于此。在附图中,为了清楚,层、膜、面板、区域等的厚度被夸大。此外,在附图中,为了更好地理解和易于描述,一些层和区域的厚度被夸大。

[0027] 将理解,当一个元件诸如层、膜、区域或基板被称为“在”另外的元件“上”时,其可直接在所述另外的元件上,或者也可存在中间元件。相反,当一个元件被称为“直接在”另外的元件“上”时,不存在中间元件。词语“在…上”或“在…上方”意指设置在对象部分上或下方,并且不一定意指基于重力方向上设置在对象部分的上侧上。

[0028] 此外,除非明确地相反描述,否则词语“包括”和变型诸如“包含”将理解为暗示包括所陈述的要素,但不排除任意其它要素。

[0029] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“取代(的)”是指氢原子被如下替代:氘、卤素、羟基、氰基、硝基、-NRR’(其中R和R’各自独立地为氢、取代或未取代的C1至C30饱和或不饱和的脂族烃基团、取代或未取代的C3至C30饱和或不饱和的脂环族烃基团、或取代或未取代的C6至C30芳族烃基团)、-SiRR’R”(其中R、R’和R”各自独立地为氢、取代或未取代的C1至C30饱和或不饱和的脂族烃基团、取代或未取代的C3至C30饱和或不饱和的脂环族烃基团、或取代或未取代的C6至C30芳族烃基团)、C1至C30烷基、C1至C10卤代烷基、C1至C10烷基甲硅烷基、C3至C30环烷基、C6至C30芳基、C1至C20烷氧基、或其任意组合。“未取代(的)”意指氢原子保持未被另外的取代基代替。

[0030] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“烷基”是指取代或未取代的直链或支化的饱和脂族烃基团。烷基不含双键或三键。

[0031] 作为实例,烷基可为C1至C8烷基,例如C1至C7烷基、C1至C6烷基、C1至C5烷基、或C1至C4烷基。例如,烷基可为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、或2,2-二甲基丙基。

[0032] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“亚烷基”是指可将两个不同的基团连接在一起的具有特定数量的碳原子的取代或未取代的直链或支化的二价烃基团。亚烷基可指-$(CH_2)_n$-(其中n为1至8的整数,例如,n为1至4的整数)。

[0033] 作为实例,亚烷基可为C1至C8亚烷基,例如C1至C7亚烷基、C1至C6亚烷基、C1至C5亚烷基、或C1至C4亚烷基。例如,亚烷基可包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚异丁基、亚仲丁基、亚叔丁基、或2,2-二甲基亚丙基。

[0034] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“烷氧基”是指其中烷基部分具有

特定数量的碳原子的单价-O-烷基。烷氧基的烷基部分可为取代或未取代的直链或支化的烷基。

[0035] 例如,烷氧基可为C1至C8烷氧基,例如C1至C7烷氧基、C1至C6烷氧基、C1至C5烷氧基、或C1至C4烷氧基。例如,C1-C4烷氧基可为甲氧基(-OCH_3)、乙氧基(-OCH_2CH_3)、异丙氧基(-$OCH(CH_3)_2$)、或叔丁氧基(-$OC(CH_3)_3$)。

[0036] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“环烷基”是指取代或未取代的单价环状脂族饱和烃基团。

[0037] 作为实例,环烷基可为C3至C20环烷基,例如C3至C10环烷基、C3至C8环烷基、C3至C7环烷基、C3至C5环烷基、或C3至C4环烷基。例如,环烷基可为环丙基、环丁基、环戊基、或环己基。

[0038] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“杂环烷基”是指在环烷基中包括至少一个含N、O、S、P、Si、或其任意组合的杂原子的环状脂族饱和基团。两个或更多个杂环烷基可通过σ键直接连接,或者如果杂环烷基含有两个或更多个环,则两个或更多个环可彼此稠合。当杂环烷基为稠环时,各环可含有1至3个杂原子。

[0039] 例如,杂环烷基可为C3至C20杂环烷基,例如C3至C10杂环烷基、C3至C8杂环烷基、C3至C7杂环烷基、C3至C6杂环烷基、C3至C5杂环烷基、或C3至C4杂环烷基。例如,杂环烷基可为吡咯烷、四氢呋喃、四氢噻吩、或哌啶基团。

[0040] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“芳基”是指取代或未取代的芳族环基团,其包括环的所有元素具有形成共轭的p-轨道,并且可为单环、多环或稠环多环(例如,共享相邻碳原子对的环)官能团。

[0041] 例如,芳基可为C6至C20芳基,例如C6至C10芳基、C6至C8芳基、C6至C7芳基、或C6芳基。例如,芳基可为苯、联苯、萘、蒽、菲、芘、或苊基团。

[0042] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“杂芳基”是指在芳基中包括至少一个杂原子(包括N、O、S、P、Si、或其任意组合)的芳族环基团。两个或更多个杂芳基可通过σ键直接连接,或者如果杂芳基含有两个或更多个环,则两个或更多个环可彼此稠合。当杂芳基为稠环时,各环可含有1至3个杂原子。

[0043] 例如,杂芳基可为C3至C20杂芳基,例如C3至C10杂芳基、C3至C8杂芳基、C3至C7杂芳基、C3至C6杂芳基、C3至C5杂芳基、或C3至C4杂芳基。例如,杂芳基可为吡唑、咪唑、噻唑、三唑、呋唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、吲唑、吲嗪、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并噻吩、苯并噁吟、异喹啉、或噁吟基团。

[0044] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“烯基”是指含有一个或多个双键的取代或未取代的直链或支化的脂族烃基团。例如,烯基可为C2至C8烯基,例如乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、或3-丁烯基。

[0045] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“环烯基”是指含有一个或多个双键的环状脂族烃基。作为实例,环烯基可为C3至C20环烯基。

[0046] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“炔基”是指含有一个或多个三键的取代或未取代的直链或支化的脂族不饱和烃基团。例如,炔基可为C2至C8炔基,例如乙炔基、1-丙炔基、1-甲基-1-丙炔基、2-丙炔基、2-甲基-2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、或3-丁

炔基。

[0047] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“环炔基”是指含有一个或多个三键的环状脂族不饱和烃基团。作为实例,环炔基可为C3至C20环炔基。

[0048] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“羟基”是指-OH基团。

[0049] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“卤代”或“卤素基团”意指氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、或碘(I)。

[0050] 如本文中使用的,当没有另外提供具体定义时,“*”表示化合物的结构单元或化合物的部分的连接点。

[0051] 根据一些实施方式的光致抗蚀剂组合物包括有机金属化合物和溶剂。

[0052] 有机金属化合物包括环和取代或稠合到所述环的芳族环。

[0053] 所述环包括金属以及键合到所述金属的第一杂原子和第二杂原子。所述第一杂原子和所述第二杂原子各自独立地共价键合或配位到所述金属,并且所述第一杂原子和所述第二杂原子的至少一个配位到所述金属。在一些实施方式中,所述第一杂原子配位到所述金属。

[0054] 含有这样的有机金属化合物的光致抗蚀剂组合物可使用极紫外线形成具有约20nm或更小的尺寸的图案,可在仅单次曝光过程的情况下实现高的分辨率和低的线边缘粗糙度,并且具有水分稳定性和环境稳定性,其可降低晶片间的临界尺寸偏差并且可通过减少在未曝光区域中的光致抗蚀剂残留来减少缺陷的发生。

[0055] 在化学放大光致抗蚀剂的情况下,由于酸催化剂产生的H移动并且线边缘粗糙度(LER)劣化,发生固有图像模糊,且因此在使用极紫外线的仅单次曝光过程的情况下不能实现高的分辨率和低的线边缘粗糙度。

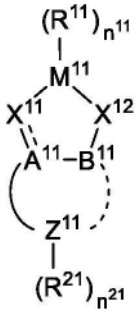
[0056] 另一方面,在有机金属化合物的情况下,当有机配体通过光吸收或由此产生的二次电子解离时,可通过经由氧代键(氧键)与周围链交联来使得实现未被有机显影剂除去的负色调图案化。有机金属化合物可具有显著改善的灵敏度,同时保持分辨率和线边缘粗糙度,使得在使用极紫外线的仅单次曝光过程的情况下可实现高的分辨率和低的线边缘粗糙度。

[0057] 然而,常规的有机金属化合物由于其容易被水分和热氧化的特性而易受环境敏感性诸如水分和热的影响。这由于晶片间的大的临界尺寸偏差而导致产率的降低,并且具有差的储存稳定性,使得难以应用于大规模制造。特别地,当有机金属化合物含有与金属键合的羟基(-OH)时,该部分与水分是高度反应性的。

[0058] 根据一些实施方式的有机金属化合物不取代金属上的羟基(-OH),而是以环(在环中)包括键合至金属的两个杂原子。在一些实施方式中,即使当水分侵袭时,两个杂原子保持,因为键难以同时断裂,并且由于取代或稠合到所述环的芳族环的稳定性和非亲水性质,可改善水分稳定性和环境稳定性,从而减少晶片间的临界尺寸偏差并使得实现大规模制造。

[0059] 根据一些实施方式的有机金属化合物由化学式1表示。

[0060] [化学式1]

[0061] 

[0062] 在化学式1中，M^{11}表示金属，并且X^{11}和X^{12}表示键合到金属的第一和第二杂原子。M^{11}、X^{11}、X^{12}、A^{11}和B^{11}形成环。在一些实施方式中，Z^{11}可为与A^{11}键合的芳族环(例如，取代到A^{11})，或者Z^{11}可为其中Z^{11}、A^{11}和B^{11}形成可稠合到所述环的芳族环的连接基团。在一些实施方式中，A^{11}不与Z^{11}形成芳族环，而是与其键合。

[0063] 例如，在化学式1中，作为金属的M^{11}和作为第一杂原子的X^{11}可配位，并且作为金属的M^{11}和作为第二杂原子的X^{12}可共价键合。在化学式1中，在X^{11}和A^{11}之间的虚线表示，当M^{11}和X^{11}配位时，在X^{11}和A^{11}之间的键可为双键。

[0064] 尽管不意图被特定理论束缚，但如后所述，当M^{11}为锡(Sn)并且$A^{11}=X^{11}$为羰基(C=O)时，考虑到锡(Sn)的氧化数，羰基(C=O)基团的O不具有单独的电荷并且配位到锡(Sn)，其可由$A^{11}=X^{11}$-M^{11}(C=O-Sn)表示。然而，当考虑能量稳定化时，以下是十分可能的：电子实际上是离域的，而非定域的。然而，当由A^{11}-X^{11}-M^{11}(C-O-Sn)表示时，氧(O)也可意味着其具有单独的电荷，这可导致对锡(Sn)的氧化数的混淆，且因此，在此，其由$A^{11}=X^{11}$-M^{11}(C=O-Sn)表示。

[0065] M^{11}为包括Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属，并且可为例如Sn。

[0066] X^{11}和X^{12}各自独立地为O、S或NR'，其中R'为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。在本文中，其组合可包括，例如，其中烷基和羟基组合的羟基-烷基、其中烷基和芳基组合的烷基-芳基、其中烷基被卤素取代的卤代烷基、或其中芳基被羟基取代的羟基-芳基等。

[0067] A^{11}和B^{11}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团。在本文中，其组合可为例如其中亚烷基和CO组合的亚烷基-CO、其中亚烷基和NR'组合的亚烷基-NR'、或其中NR'和CO组合的NR'CO。

[0068] 如上所述，Z^{11}为芳族环，并且可在所述环的A^{11}位点处取代，或者Z^{11}可为连接基团，其中Z^{11}、A^{11}和B^{11}形成稠合到所述环的芳族环。

[0069] 在化学式1中，Z^{11}和A^{11}之间的实线表示其中Z^{11}取代A^{11}的情况，并且Z^{11}和B^{11}之间的虚线表示Z^{11}、A^{11}和B^{11}形成芳族环并稠合到所述环。

[0070] 当Z^{11}为芳族环时，所述芳族环可为芳基、杂芳基、或其任意组合。在本文中，其组合可为例如其中苯和苯通过单键连接的联苯、其中苯和苯稠合的萘、或其中呋喃被苯取代的苯基呋喃。

[0071] 当Z^{11}稠合到A^{11}和B^{11}以形成芳族环时，Z^{11}为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团。在本文中，其组合可为，例如，其中亚烷基和CO组合的亚烷基-CO、其中亚烷基和NR'组合的亚烷基-NR'、或其中

NR'和CO组合的NR'CO。

[0072] R'为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。在本文中,其组合可包括,例如,其中烷基和羟基组合的羟基-烷基、其中烷基和芳基组合的烷基-芳基、其中烷基被卤素取代的卤代烷基、或其中芳基被羟基取代的羟基-芳基等。

[0073] R^{11}和R^{21}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。在本文中,其组合可包括,例如,其中烷基和羟基组合的羟基-烷基、其中烷基和芳基组合的烷基-芳基、其中烷基被卤素取代的卤代烷基、或其中芳基被羟基取代的羟基-芳基等。

[0074] 同时,溶剂或剩余的反应物可任选地配位到M^{11}。在这种情况下,R^{11}可包括溶剂(sol.)。所述溶剂可为能够配位的有机溶剂,例如吡啶、四氢呋喃(THF)、醚、醇、胺、丙酮、二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸、或其任意组合

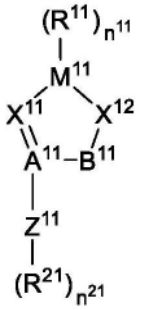
[0075] n^{11}为M^{11}的能取代位置的数量,并且可为,例如,0或更大的整数、1或更大的整数、2或更大的整数、3或更大的整数、4或更大的整数、或5或更大的整数,例如6或更小的整数、或5或更小的整数、4或更小的整数、3或更小的整数、2或更小的整数、或1或更小的整数。作为实例,当M^{11}为锡(Sn)时,锡(Sn)的氧化数可为三价或四价,且通过仅减去与共价键合至锡(Sn)的第二杂原子(X^{12})的键而不减去与配位至锡(Sn)的第一杂原子(X^{11})的键,可取代锡(Sn)的取代基(R^{11})的数量(n^{11})可为最高达3。因此,在化学式1中,n^{11}可为通过从M^{11}的氧化数减去1而获得的整数。

[0076] n^{21}为所述芳族环的能取代位置的数量,并且可为,例如,0或更大的整数、1或更大的整数、2或更大的整数、3或更大的整数、4或更大的整数、5或更大的整数、6或更大的整数、10或更大的整数、20或更大的整数、或30或更大的整数,例如30或更小的整数、20或更小的整数、10或更小的整数、6或更小的整数、5或更小的整数、4或更小的整数、3或更小的整数、2或更小的整数、或1或更小的整数。例如,当Z^{11}为取代A^{11}的芳族环并且所述芳族环为苯时,通过减去与A^{11}的键,可取代苯的取代基(R^{21})的总数(n^{21})可为最高达5,包括氢基团。

[0077] 同时,由化学式1表示的有机金属化合物可连接到另外的由化学式1表示的有机金属化合物,并且在这种情况下,所述有机金属化合物可为具有环型结构或梯型结构的超分子结构。此时,当A^{11}和/或B^{11}为NR'时,所述有机金属化合物可通过取代M^{11}的R^{11}的任一个、取代Z^{11}的R^{21}的任一个、或R'与所述另外的有机金属化合物连接。在这种情况下,R^{11}、R^{21}或R'各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团。

[0078] 作为实例,有机金属化合物可由化学式2表示。也就是说,由化学式2表示的有机金属化合物为其中Z^{11}作为芳族环取代环的情况。

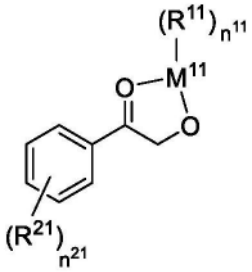
[0079] [化学式2]

[0080] 

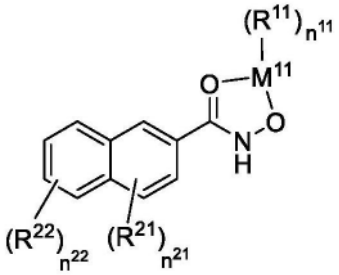
[0081] 在化学式2中,M^{11}、X^{11}、X^{12}、A^{11}、B^{11}、R^{11}、R^{21}、n^{11}和n^{21}与化学式1中描述的相同,且因此将省略重复说明。然而,在化学式2中,Z^{11}为芳族环,并且所述芳族环可为芳基、杂芳基、或其组合。

[0082] 作为实例,由化学式2表示的有机金属化合物可由化学式2-1或2-2表示。

[0083] [化学式2-1]

[0084] 

[0085] [化学式2-2]

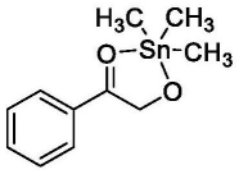
[0086] 

[0087] 在化学式2-1和2-2中,M^{11}、R^{11}、R^{21}和n^{11}与化学式1中描述的相同,且因此将省略重复说明。然而,在化学式2-1的一些实施方式中,n^{21}为整数5,并且在化学式2-2中,n^{21}为整数3。

[0088] 此外,在化学式2-2中,R^{22}可为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团。在一些实施方式中,n^{22}为整数4。

[0089] 在化学式2-1中,当M^{11}为锡(Sn)、R^{11}全部为CH_3、n^{11}为整数3并且R^{21}全为氢时,其可由化学式2-1-1表示。

[0090] [化学式2-1-1]

[0091] 

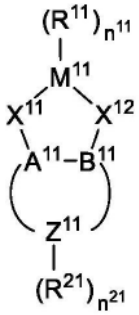
[0092] 在化学式2-2中,当M^{11}为锡(Sn)、R^{11}全部为CH_3、n^{11}为整数3、R^{21}和R^{22}全部为氢基团并且n^{22}为整数4时,其可由化学式2-2-1表示。

[0093] [化学式2-2-1]

[0094] 

[0095] 所述有机金属化合物可由化学式3表示。也就是说,由化学式3表示的有机金属化合物为其中Z^{11}为连接基团的情况,其中Z^{11}、A^{11}和B^{11}形成稠合到所述环的芳族环。

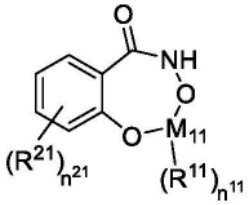
[0096] [化学式3]

[0097] 

[0098] 在化学式3中,M^{11}、X^{11}、X^{12}、A^{11}、B^{11}、R^{11}、R^{21}、n^{11}和n^{21}与化学式1中描述的相同,且因此将省略重复说明。然而,在化学式3中,Z^{11}为连接基团,例如单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合。

[0099] 作为实例,由化学式3表示的有机金属化合物可由化学式3-1表示。

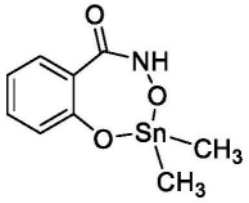
[0100] [化学式3-1]

[0101] 

[0102] 在化学式3-1中,M^{11}、R^{11}、R^{21}和n^{11}与化学式1中描述的相同,且因此将省略重复说明。在一些实施方式中,在化学式3-1中,n^{21}为整数4。

[0103] 在化学式3-1中,当M^{11}为锡(Sn)、R^{11}全部为CH_3、n^{11}为整数2、R^{21}全部为氢并且n^{21}为整数4时,其可由化学式3-1-1表示。

[0104] [化学式3-1-1]

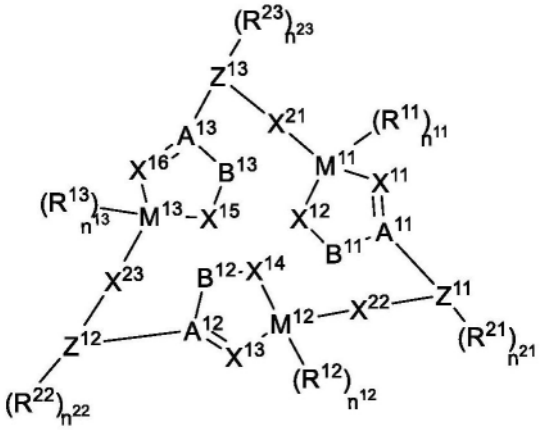
[0105] 

[0106] 所述有机金属化合物可由化学式4表示。即,由化学式4表示的有机金属化合物为具有环状结构的超分子,并且为其中三个由化学式2表示的有机金属化合物通过R^{21}的连接基团彼此连接(例如,键合)的化合物。例如,第一有机金属化合物的R^{21}可连接至第二有机金

属化合物的M^{11},第二有机金属化合物的R^{21}可连接至第三有机金属化合物的M^{11},并且第三有机金属化合物的R^{21}可连接至第一有机金属化合物的M^{11}。在化学式4中,连接至另外的有机金属化合物的R^{21}分别由X^{21}、X^{22}和X^{23}表示。

[0107] 如化学式4中所示,在一些实施方式中,当所述有机金属化合物具有环状结构时,在使用极紫外线的仅单次曝光过程的情况下可改善灵敏度和可实现高的分辨率。在一些实施方式中,可改善水分稳定性和环境稳定性,并且由于通过仅包括2至4个金属,分子尺寸(大小)为小的,因此可进一步改善线边缘粗糙度。

[0108] [化学式4]

[0109] 

[0110] 在化学式4中,M^{11}至M^{13}各自独立地为包括Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属。其更详细的描述与化学式1中对于M^{11}描述的相同,且因此省略重复描述。

[0111] X^{11}至X^{16}各自独立地为O、S或NR'。其更详细的描述与化学式1中对于X^{11}和X^{12}的描述相同,且因此省略重复描述。

[0112] A^{11}至A^{13}、B^{11}至B^{13}、和X^{21}至X^{23}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团。其更详细的描述与对于化学式1中的A^{11}和B^{11}描述的相同,且因此省略重复描述。

[0113] 在化学式4中,Z^{11}至Z^{13}各自独立地为取代A^{11}至A^{13}的芳族环。其更详细的描述与化学式1中对于Z^{11}描述的相同,且因此省略重复描述。

[0114] R^{11}至R^{13}和R^{21}至R^{23}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者R^{11}至R^{13}分别为配位至M^{11}至M^{13}的溶剂。其更详细的描述与对化学式1中对于R^{11}和R^{21}描述的相同,且因此省略重复描述。

[0115] R'各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。其更详细的描述与对于化学式1中的R'描述的相同,且因此省略重复描述。

[0116] n^{11}至n^{13}各自独立地为M^{11}至M^{13}的能取代位置的数量,并且可为例如0或更大的整数、1或更大的整数、2或更大的整数、3或更大的整数、4或更大的整数、或5或更大的整数,例如6或更小的整数、或5或更小的整数、4或更小的整数、3或更小的整数、2或更小的整数、或1或更小的整数。例如,当M^{11}为锡(Sn)时,锡(Sn)的氧化数可为三价或四价,并且通过减去与共价键合的第二杂原子(X^{12})的键以及通过连接基团(X^{21})与另外的有机金属化合物的芳族

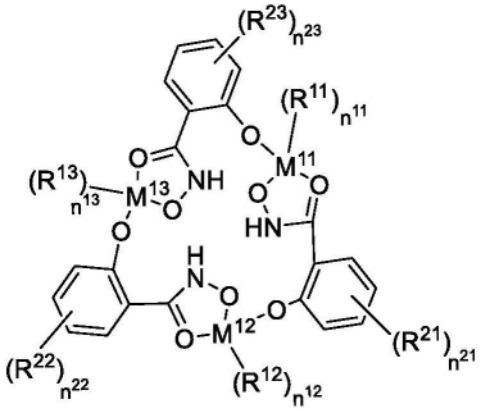
环(Z^{13})的键,而不减去与配位至锡(Sn)的第一杂原子(X^{11})的键,可取代锡(Sn)的取代基(R^{11})的数量(n^{11})可为最高达2。因此,在化学式4中,n^{11}至n^{13}可为通过从M^{11}至M^{13}的氧化数减去2而获得的整数。

[0117] n^{21}至n^{23}各自独立地为Z^{11}至Z^{13}的能代替数字。其更详细的描述与对于化学式1中的n^{21}描述的相同,且因此省略重复描述。

[0118] n^{21}至n^{23}为Z^{11}至Z^{13}的能取代位置的数量,并且可为例如0或更大的整数、1或更大的整数、2或更大的整数、3或更大的整数、4或更大的整数、5或更大的整数、6或更大的整数、10或更大的整数、20或更大的整数、或30或更大的整数,例如30或更小的整数、20或更小的整数、10或更小的整数、6或更小的整数、5或更小的整数、4或更小的整数、3或更小的整数、2或更小的整数、或1或更小的整数。例如,当Z^{11}为苯时,通过减去与A^{11}的键和与X^{22}的键,可取代苯的取代基(R^{21})的总数(n^{21})可为最高达4,包括氢基团。

[0119] 作为实例,由化学式4表示的有机金属化合物可由化学式4-1表示。

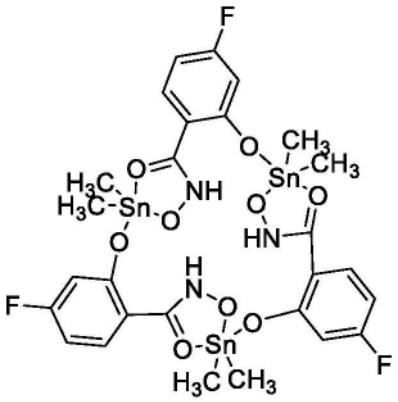
[0120] [化学式4-1]

[0121] 

[0122] 在化学式4-1中,M^{11}至M^{13}、R^{11}至R^{13}、R^{21}至R^{23}、和n^{11}至n^{13}与化学式4中描述的相同,且因此将省略重复说明。然而,在化学式4-1中,n^{21}至n^{23}为整数4。

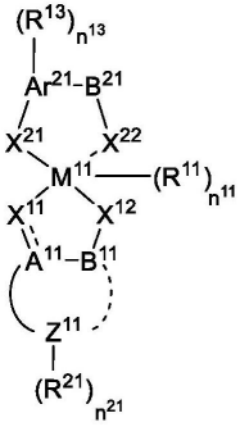
[0123] 在化学式4-1中,当M^{11}至M^{13}为锡(Sn),R^{11}至R^{13}全部为CH_3,n^{11}至n^{13}为整数2,且各芳族环中的R^{21}至R^{23}之一为氟(F),其余的R^{21}至R^{23}全部为氢基团,且n^{21}至n^{23}为整数4时,其可由化学式4-1-1表示。

[0124] [化学式4-1-1]

[0125] 

[0126] 所述有机金属化合物可由化学式5表示。也就是说,由化学式5表示的有机金属化合物为其中M^{11}的取代基(R^{11})稠合以形成环状化合物的情况。

[0127] [化学式5]

[0128] 

[0129] 在化学式5中,M^{11}、X^{11}、X^{12}、A^{11}、B^{11}、Z^{11}、R^{11}、R^{21}和n^{21}与化学式1中描述的相同,且因此将省略重复说明。

[0130] 在化学式5中,X^{21}和X^{22}各自独立地为O、S或NR'。其更详细的描述与对化学式1中的X^{11}和X^{12}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0131] B^{21}为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团。其更详细的描述与对化学式1中的B^{11}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0132] Ar^{21}为取代X^{21}和B^{21}的芳族环,并且所述芳族环可为芳基、杂芳基、或其组合。在本文中,其组合可为例如其中苯和苯通过单键连接的联苯、其中苯和苯稠合的萘、或其中呋喃被苯取代的苯基呋喃。

[0133] R^{13}为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者R^{13}为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团。其更详细的描述与对化学式1中的R^{11}和R^{21}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0134] R'各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。其更详细的描述与对化学式1中的R'所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0135] n^{11}为M^{11}的能取代位置的数量,并且可为例如0或更大的整数、1或更大的整数、2或更大的整数、3或更大的整数、4或更大的整数、或5或更大的整数,例如6或更小的整数、或5或更小的整数、4或更小的整数、3或更小的整数、2或更小的整数、或1或更小的整数。作为实例,当M^{11}为锡(Sn)时,锡(Sn)的氧化数可为三价或四价,且通过减去与共价键合的第二杂原子(X^{12})的键、与X^{21}的键、和与X^{22}的键而不减去与配位至锡(Sn)的第一杂原子(X^{11})的键,可取代锡(Sn)的取代基(R^{11})的数量(n^{11})可为最高达1。因此,在化学式5中,n^{11}可为通过从M^{11}的氧化数减去3而获得的整数。

[0136] 同时,溶剂或剩余的反应物可任选地配位到M^{11}。在这种情况下,R^{11}可包括溶剂(sol.)。所述溶剂可为能够配位的有机溶剂,例如吡啶、四氢呋喃(THF)、醚、醇、胺、丙酮、二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸、或其任意组合。

[0137] n^{13}为Ar^{21}的能取代位置的数量,并且可为例如0或更大的整数、1或更大的整数、2或更大的整数、3或更大的整数、4或更大的整数、5或更大的整数、6或更大的整数、10或更大

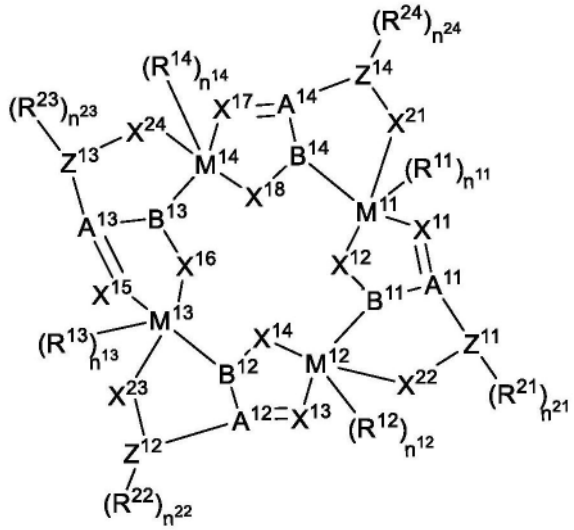
的整数、20或更大的整数、或30或更大的整数，例如30或更小的整数、20或更小的整数、10或更小的整数、6或更小的整数、5或更小的整数、4或更小的整数、3或更小的整数、2或更小的整数、或1或更小的整数。例如，当Ar^{21}为苯时，通过减去与X^{21}和B^{21}的键，可取代苯的取代基(R^{13})的总数(n^{13})可为最高达4，包括氢基团。

[0138] 所述有机金属化合物可由化学式6表示。即，由化学式6表示的有机金属化合物为具有环状结构的超分子，并且为其中四个由化学式2表示的有机金属化合物通过R^{21}和B^{11}的连接基团彼此连接的化合物。例如，第一有机金属化合物的R^{21}和B^{11}连接至第二有机金属化合物的M^{11}以形成环，第二有机金属化合物的R^{21}和B^{11}连接至第三有机金属化合物的M^{11}以形成环，第三有机金属化合物的R^{21}和B^{11}连接至第四有机金属化合物的M^{11}以形成环，且第四有机金属化合物的R^{21}和B^{11}连接至第一有机金属化合物的M^{11}以形成环。在化学式6中，连接至另外的有机金属化合物的R^{21}分别由X^{21}、X^{22}、X^{23}和X^{24}表示。

[0139] 如化学式6中所示，当所述有机金属化合物具有环状结构时，在使用极紫外线的仅单次曝光过程的情况下改善灵敏度且可实现高的分辨率，水分稳定性和环境稳定性改善，并且由于通过含有仅2至4个金属，分子尺寸为小的，因此线边缘粗糙度可进一步改善。

[0140] [化学式6]

[0141]



[0142] 在化学式6中，M^{11}至M^{14}各自独立地为包括Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属。其更详细的描述与对化学式1中的M^{11}所描述的相同，且因此省略重复描述。

[0143] X^{11}至X^{18}各自独立地为O、S或NR'。其更详细的描述与对化学式1中的X^{11}和X^{12}所描述的相同，且因此省略重复描述。

[0144] A^{11}至A^{14}和X^{21}至X^{24}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团。其更详细的描述与对化学式1中的A^{11}所描述的相同，且因此省略重复描述。

[0145] 同时，B^{11}至B^{14}可为具有键合至另外的有机金属化合物的金属的取代基的连接基团，例如，N，或者N与单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、或OCO的组合。

[0146] Z^{11}至Z^{14}各自独立地为取代A^{11}至A^{14}和X^{11}至X^{14}的芳族环。其更详细的描述与对化学

式1中的Z^{11}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0147] R^{11}至R^{14}和R^{21}至R^{24}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。其更详细的描述与对化学式1中的R^{11}和R^{21}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0148] R'各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。其更详细的描述与对化学式1中的R'所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0149] n^{11}至n^{14}各自独立地为M^{11}至M^{14}的能取代位置的数量,并且可为例如0或更大的整数、1或更大的整数、2或更大的整数、3或更大的整数、4或更大的整数、或5或更大的整数,例如6或更小的整数、或5或更小的整数、4或更小的整数、3或更小的整数、2或更小的整数、或1或更小的整数。作为实例,当M^{11}为锡(Sn)时,锡(Sn)的氧化数可为三价或四价,且通过减去与共价键合的第二杂原子的键(X^{12})、与另外的有机金属化合物的芳族环(Z^{14})通过连接基团(X^{21})的键、和与另外的有机金属化合物的B^{14}的键而不减去与配位至锡(Sn)的第一杂原子(X^{11})的键,可取代锡(Sn)的取代基(R^{11})的数量(n^{11})可为最高达1。因此,在化学式6中,n^{11}至n^{14}各自独立地为通过从M^{11}至M^{14}的氧化数减去3而获得的整数。

[0150] 同时,溶剂或剩余的反应物可任选地配位到M^{11}至M^{14}。在这种情况下,R^{11}至R^{14}可包括溶剂(sol.)。所述溶剂可为能够配位的有机溶剂,例如吡啶、四氢呋喃(THF)、醚、醇、胺、丙酮、二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸、或其任意组合。

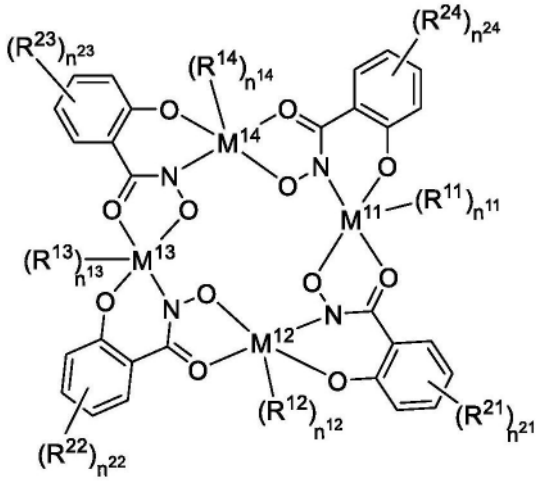
[0151] n^{21}至n^{24}各自独立地为Z^{11}至Z^{14}的能取代位置的数量。其更详细的描述与对化学式1中的n^{21}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0152] n^{21}至n^{24}为Z^{11}至Z^{14}的能取代位置的数量,并且可为例如0或更大的整数、1或更大的整数、2或更大的整数、3或更大的整数、4或更大的整数、5或更大的整数、6或更大的整数、10或更大的整数、20或更大的整数、或30或更大的整数,例如30或更小的整数、20或更小的整数、10或更小的整数、6或更小的整数、5或更小的整数、4或更小的整数、3或更小的整数、2或更小的整数、或1或更小的整数。例如,当Z^{11}为苯时,通过减去与A^{11}的键和与X^{22}的键,可取代苯的取代基(R^{21})的总数(n^{21})可为最高达4,包括氢基团。

[0153] 作为实例,由化学式6表示的有机金属化合物可由化学式6-1表示。

[0154] [化学式6-1]

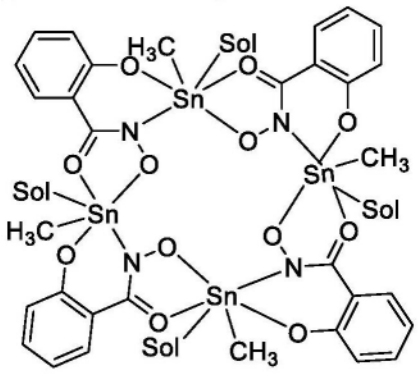
[0155]



[0156] 在化学式6-1中,M^{11}至M^{14}、R^{11}至R^{14}、R^{21}至R^{24}、和n^{11}至n^{14}与化学式6中所描述的相同,且因此将省略重复说明。然而,在化学式6-1中,n^{21}至n^{24}为整数4。

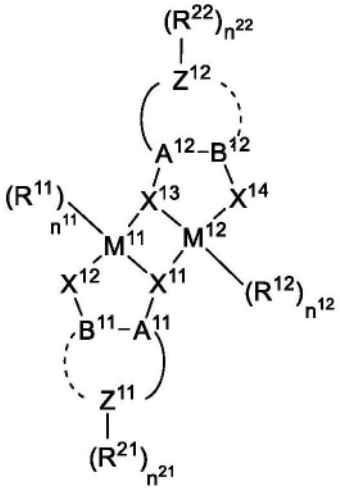
[0157] 在化学式6-1中,当M^{11}至M^{14}为锡(Sn),n^{11}至n^{14}为2,R^{11}至R^{14}各自的一个为CH_3,R^{11}至R^{14}各自的另一个为sol,R^{21}至R^{24}全部为氢基团,并且n^{21}至n^{24}为整数4时,其可由化学式6-1-1表示。在化学式6-1-1中,取代锡(Sn)的各Sol表示与锡(Sn)配位的溶剂。

[0158] [化学式6-1-1]

[0159] 

[0160] 所述有机金属化合物可由化学式7表示。即,由化学式7表示的有机金属化合物为具有梯型结构的超分子,并且由化学式1表示的有机金属化合物的两个金属(M^{11})和配位的第一杂原子(X^{11})彼此连接以形成环。例如,第一有机金属化合物的X^{11}与第二有机金属化合物的M^{11}连接,并且第二有机金属化合物的X^{11}与第一有机金属化合物的M^{11}连接以形成环。

[0161] [化学式7]

[0162] 

[0163] 在化学式7中,M^{11}和M^{12}各自独立地为包括Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属。其更详细的描述与对化学式1中的M^{11}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0164] X^{11}至X^{14}各自独立地为O、S或NR'。其更详细的描述与对化学式1中的X^{11}和X^{12}所描述的相同,且因此省略重复描述。此时,由于第一有机金属化合物的X^{11}与M^{11}配位,因此X^{11}可与A^{11}和第二有机金属化合物的M^{12}键合,并且X^{12}可与A^{12}和第一有机金属化合物的M^{11}键合。

[0165] A^{11}、A^{12}、B^{11}和B^{12}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团。其更详细的描述与对化学式1中的A^{11}和B^{11}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0166] Z^{11}和Z^{12}各自独立地为取代A^{11}的芳族环,或者Z^{11}和Z^{12}各自独立地为稠合至A^{11}和B^{11}或A^{12}和B^{12}以形成芳族环的包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团。其更详细的描述与对化学式1中的Z^{11}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0167] R^{11}和R^{12}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者R^{11}和R^{12}分别为与M^{11}和M^{12}配位的溶剂。其更详细的描述与对化学式1中的R^{11}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0168] R^{21}和R^{22}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或者R^{21}和R^{22}各自独立地为包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团。其更详细的描述与对化学式1中的R^{21}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0169] R'各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。其更详细的描述与对化学式1中的R'所描述的相同,且因此省略重复描述。

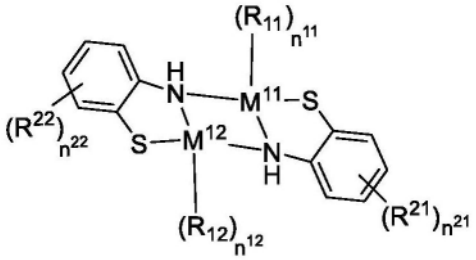
[0170] n^{11}和n^{12}各自独立地为M^{11}和M^{12}的能取代位置的数量,并且可为例如0或更大的整数、1或更大的整数、2或更大的整数、3或更大的整数、4或更大的整数、或5或更大的整数,例如6或更小的整数、或5或更小的整数、4或更小的整数、3或更小的整数、2或更小的整数、或1或更小的整数。作为实例,当M^{11}为锡(Sn)时,锡(Sn)的氧化数可为三价或四价,且通过减去与共价键合的第二杂原子(X^{12})的键和与另外的有机金属化合物的第一杂原子(X^{13})的键而不减去与配位至锡(Sn)的第一杂原子(X^{11})的键,可取代锡(Sn)的取代基(R^{11})的数量(n^{11})可为最高达2。

[0171] 因此,在化学式7中,n^{11}和n^{12}可为通过从M^{11}至M^{12}的氧化数减去2而获得的整数。

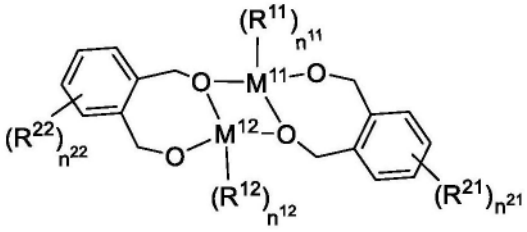
[0172] n^{21}和n^{22}各自独立地为Z^{11}和Z^{12}的能取代位置的数量。其更详细的描述与对化学式1中的n^{21}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0173] 作为实例,由化学式7表示的有机金属化合物可由化学式7-1至7-3表示。

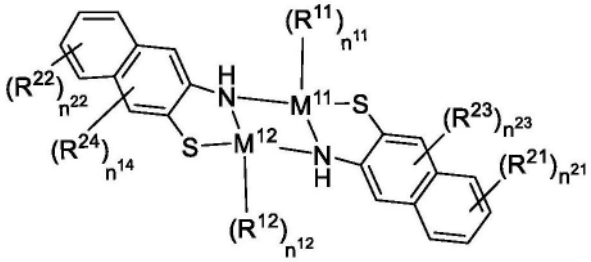
[0174] [化学式7-1]

[0175] 

[0176] [化学式7-2]

[0177] 

[0178] [化学式7-3]

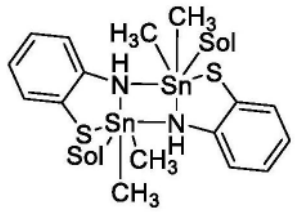
[0179] 

[0180] 在化学式7-1至7-3中,M^{11}、M^{12}、R^{11}、R^{12}、R^{21}、R^{22}、n^{11}和n^{12}与化学式7中所描述的相同,且因此将省略重复说明。然而,在化学式7-1中,n^{21}和n^{22}为整数4。

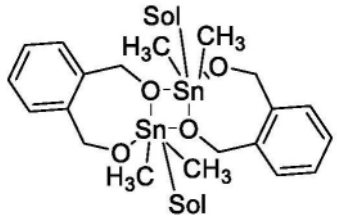
[0181] R^{23}和R^{24}可为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,或包括单键、双键、亚烷基、O、S、NR'、NHC(=O)、SO、SO_2、CO、O-CO-O、C(=O)O、OCO、或其任意组合的连接基团。n^{23}和n^{24}为整数2。

[0182] 在化学式7-1至7-3中,当M^{11}和M^{12}为锡(Sn),n^{11}和n^{12}为整数3,R^{11}和R^{12}各自的两个为CH_3,R^{11}和R^{12}各自的另一个为sol,R^{21}和R^{22}全部为氢,n^{21}和n^{22}为4,R^{23}和R^{24}全部为氢,并且n^{23}和n^{24}为整数2时,其可由化学式7-1-1至7-3-1表示。在化学式7-1-1至7-3-1中,取代锡(Sn)的各Sol表示与锡(Sn)配位的溶剂。

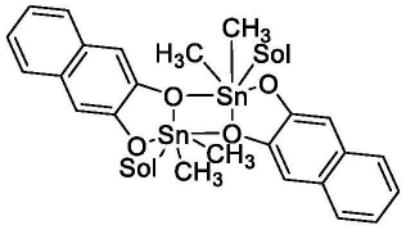
[0183] [化学式7-1-1]

[0184] 

[0185] [化学式7-2-1]

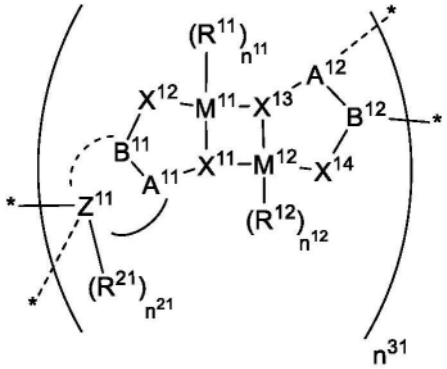
[0186] 

[0187] [化学式7-3-1]

[0188] 

[0189] 所述有机金属化合物可由化学式8表示。即,由化学式8表示的有机金属化合物具有其中由化学式7表示的梯型结构的有机金属化合物重复的结构。例如,第一有机金属化合物的Z^{11}与第二有机金属化合物的A^{12}和B^{12}形成芳族环。

[0190] [化学式8]

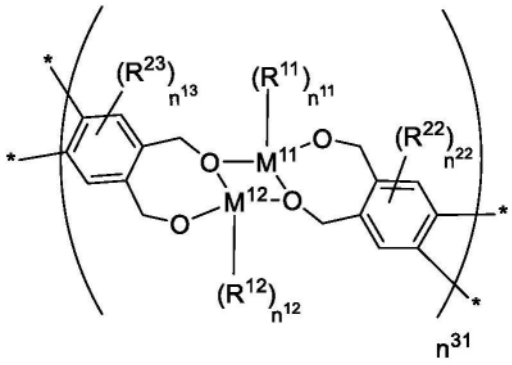
[0191] 

[0192] 在化学式8中,M^{11}、M^{12}、X^{11}至X^{14}、A^{11}、A^{12}、B^{11}、B^{12}、R^{11}、R^{12}、R^{21}、Z^{11}、n^{11}、n^{12}和n^{21}与化学式7中所描述的相同,且因此将省略重复说明。

[0193] 在化学式8中,n^{31}为有机金属化合物的重复数量,并且可为例如1或更大的整数、2或更大的整数、3或更大的整数、4或更大的整数、5或更大的整数、10或更大的整数、20或更大的整数、60或更大的整数、40或更大的整数、50或更大的整数、40或更大的整数、70或更大的整数、80或更大的整数、90或更大的整数、或100或更大的整数,和例如100或更小的整数、90或更小的整数、80或更小的整数、70或更小的整数、60或更小的整数、50或更小的整数、40或更小的整数、30或更小的整数、20或更小的整数、10或更小的整数、6或更小的整数、5或更小的整数、4或更小的整数、3或更小的整数、2或更小的整数、或1或更小的整数。

[0194] 作为实例,由化学式8表示的有机金属化合物可由化学式8-1表示。

[0195] [化学式8-1]

[0196] 

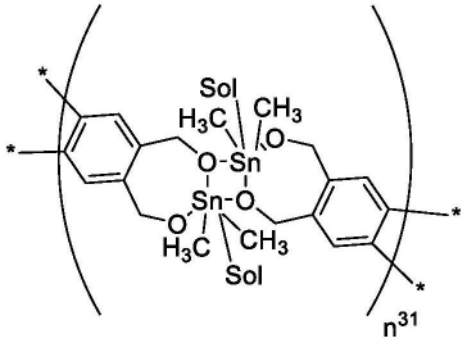
[0197] 在化学式8-1中,M^{11}、M^{12}、R^{11}、R^{12}、n^{11}和n^{12}与化学式7中所描述的相同,且因此将省略重复说明。然而,在化学式8-1中,n^{13}和n^{22}为整数2。

[0198] R^{22}和R^{23}为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环

烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。其更详细的描述与对化学式1中的R^{21}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0199] 在化学式8-1中,当M^{11}和M^{12}为锡(Sn),n^{11}和n^{12}为整数3,R^{11}和R^{12}各自的两个为CH_3,R^{11}和R^{12}各自的另一个为sol,R^{21}和R^{22}全部为氢,并且n^{13}和n^{22}为2时,其可由化学式8-1-1表示。在化学式8-1-1中,取代锡(Sn)的各Sol表示与锡(Sn)配位的溶剂。

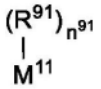
[0200] [化学式8-1-1]

[0201] 

[0202] 根据一些实施方式的有机金属化合物可通过将包括金属的金属前体与包括其中与金属键合的第一和第二杂原子被取代的芳族环的有机配体配位来形成。

[0203] 所述金属前体可由化学式9表示。

[0204] [化学式9]

[0205] 

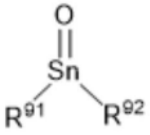
[0206] 在化学式9中,M^{11}为包括Sn、Sb、In、Bi、Ag、Te、Au、Pb、Zn、Ti、Hf、Zr、Al、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Mn、Sr、W、Cd、Mo、Ta、Nb、Cs、Ba、La、Ce、或Fe的金属。其更详细的描述与对化学式1中的M^{11}所描述的相同,且因此省略重复描述。

[0207] R^{91}为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。其更详细的描述与对化学式1中的R^{11}所描述的相同,且因此省略重复描述。

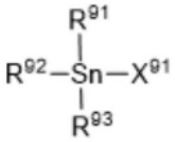
[0208] n^{91}为M^{11}的能取代位置的数量,并且可为例如0或更大的整数、1或更大的整数、2或更大的整数、3或更大的整数、4或更大的整数、或5或更大的整数,例如6或更小的整数、或5或更小的整数、4或更小的整数、3或更小的整数、2或更小的整数、或1或更小的整数。例如,当M^{11}为锡(Sn)时,锡(Sn)的氧化数可为三价或四价,且可取代锡(Sn)的取代基(R^{91})的数量(n^{91})可为3或4的整数。因此,n^{91}可为与M^{11}的氧化数相同的值。

[0209] 例如,当M^{11}为锡(Sn)时,所述金属前体可由化学式9-1至9-4表示。

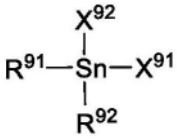
[0210] [化学式9-1]

[0211] 

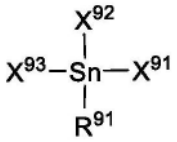
[0212] [化学式9-2]

[0213] 

[0214] [化学式9-3]

[0215] 

[0216] [化学式9-4]

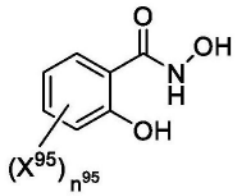
[0217] 

[0218] 在化学式9-1至9-4中,R^{91}至R^{93}各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。其更详细的描述与对化学式1中的R^{11}所描述的相同,且因此省略重复描述。

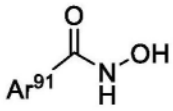
[0219] X^{91}至X^{93}各自独立地为卤素,且可为例如氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)。

[0220] 所述有机配体可由化学式11至25表示。

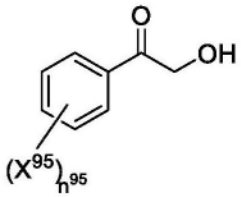
[化学式 11]



[化学式 12]



[化学式 13]

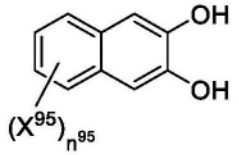


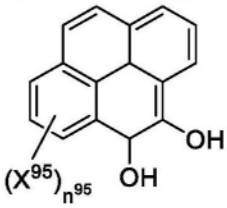
[化学式 14]

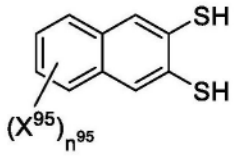
[化学式 15]

[化学式 16]

[0221]



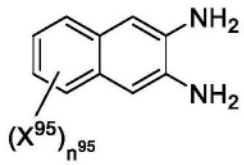


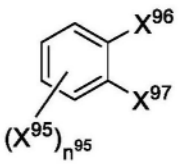


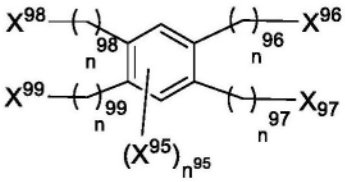
[化学式 17]

[化学式 18]

[化学式 19]



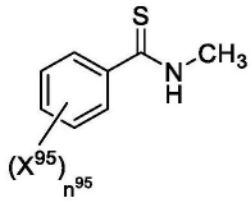


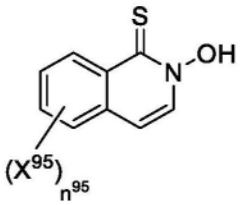


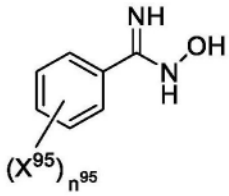
[化学式 20]

[化学式 21]

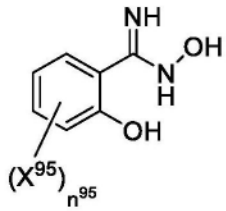
[化学式 22]

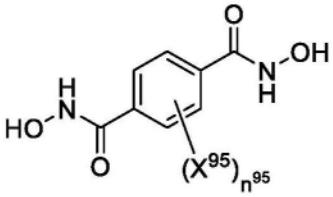


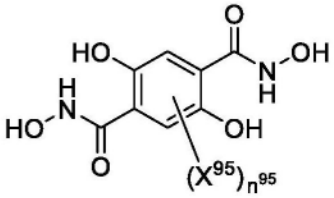




[0222] [化学式23] [化学式24] [化学式25]







[0223] 在化学式12中,Ar^{91}可为芳基、杂芳基、或其组合。在本文中,其组合可为例如其中苯和苯通过单键连接的联苯、其中苯和苯稠合的萘、或其中呋喃被苯取代的苯基呋喃。

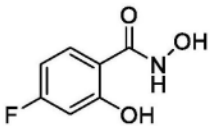
[0224] 在化学式11至25中,X^{96}至X^{99}各自独立地为包括OH、OR′、SH、SR'或NRR'的取代基,其中R和R'各自独立地为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基。

[0225] X^{95}为包括氢、羟基、卤素、烷基、烷氧基、硫醇基团、胺基团、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、杂芳基、或其任意组合的取代基,其中,其组合可包括,例如,其中烷基和羟基组合的羟基-烷基、其中烷基和芳基组合的烷基-芳基、其中烷基被卤素取代的卤代烷基、或其中芳基被羟基取代的羟基-芳基等。

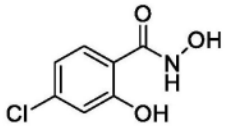
[0226] n^{95}为其中X^{95}取代的芳族环的能取代位置的数量,并且可为例如0或更大的整数、1或更大的整数、2或更大的整数、3或更大的整数、4或更大的整数、5或更大的整数、6或更大的整数、10或更大的整数、20或更大的整数、或30或更大的整数,例如30或更小的整数、20或更小的整数、10或更小的整数、6或更小的整数、5或更小的整数、4或更小的整数、3或更小的整数、2或更小的整数、或1或更小的整数。例如,在化学式11中,芳族环为苯,并且因此减去与苯中-C(=O)-NH-OH和-OH取代的键,苯中可取代的取代基(X^{95})的总数(n^{95})可为4,包括氢基团。n^{96}至n^{99}各自独立地为1至8的整数,例如,n^{96}至n^{99}各自独立地为1至4的整数。

[0227] 作为实例,由化学式11表示的有机配体可由化学式11-1至11-15表示。

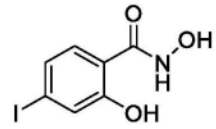
[0228] [11-1] [11-2] [11-3] [11-4]



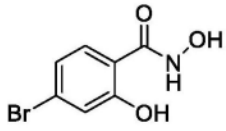
[11-5]



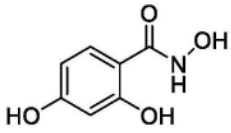
[11-6]



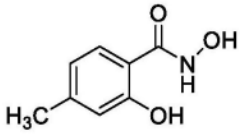
[11-7]



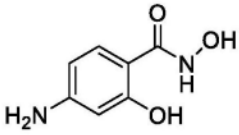
[11-8]



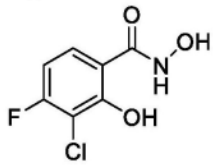
[11-9]



[11-10]

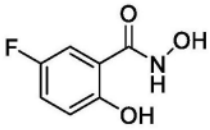


[11-11]

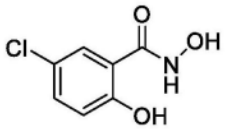


[11-12]

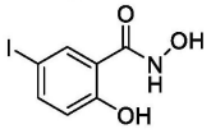
[0229]



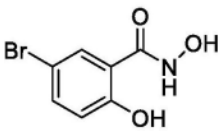
[11-13]

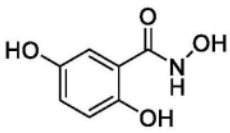


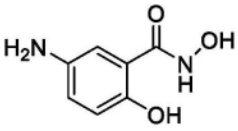
[11-14]

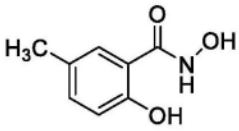


[11-15]



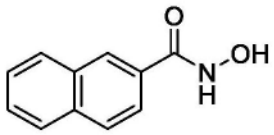




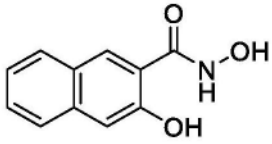


[0230] 作为实例,由化学式12表示的有机配体可由化学式12-1至12-28表示。

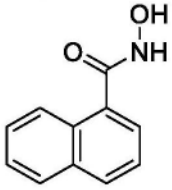
[12-1]



[12-2]



[12-3]

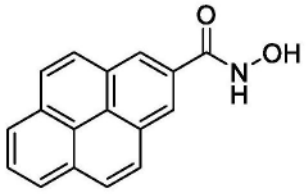


[12-4]

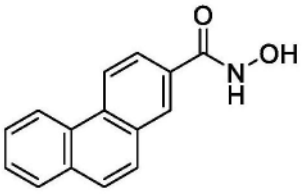
[12-5]

[12-6]

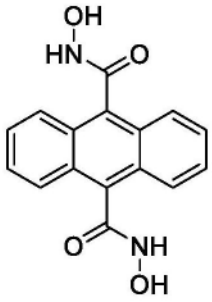
[0231]

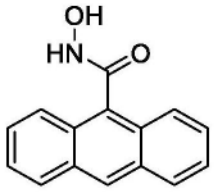


[12-7]

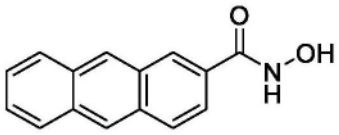


[12-8]



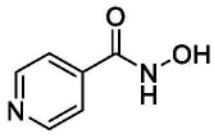


[12-9]

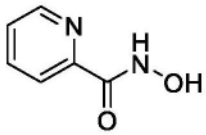


[12-10]

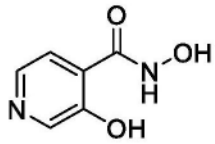
[12-11]



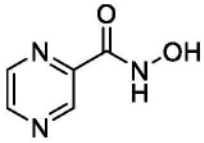
[12-12]



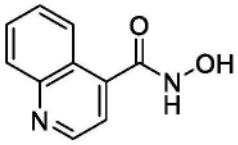
[12-13]



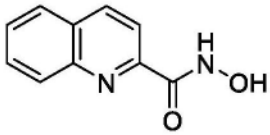
[12-14]



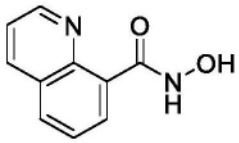
[12-15]



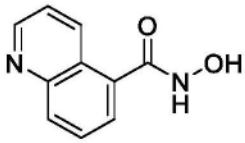
[12-16]



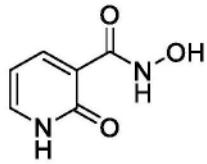
[12-17]



[12-18]

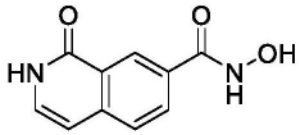


[12-19]

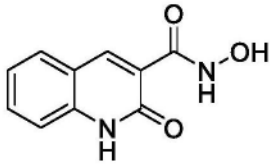


[12-20]

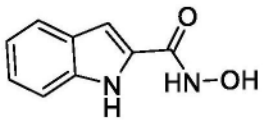
[0232]



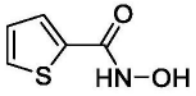
[12-21]



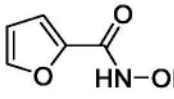
[12-22]



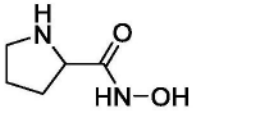
[12-23]



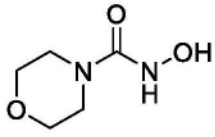
[12-24]



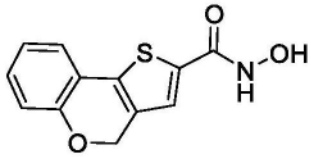
[12-25]



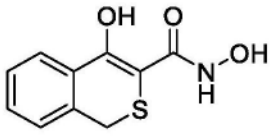
[12-26]



[12-27]



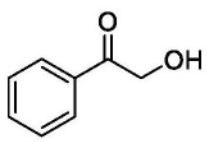
[12-28]



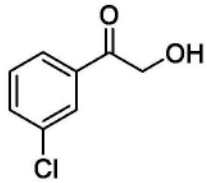
[0233] 作为实例,由化学式13表示的有机配体可由化学式13-1至13-6表示。

[化学式 13-1] [化学式 13-2] [化学式 13-3]

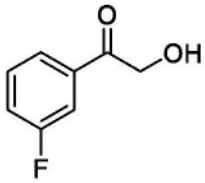
[0234]



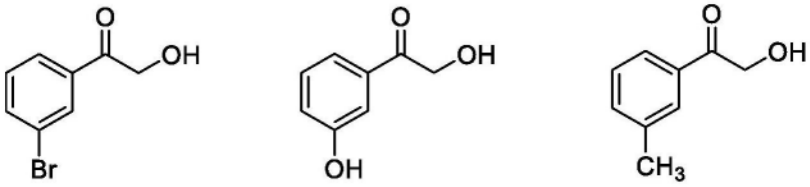
[化学式 13-4]



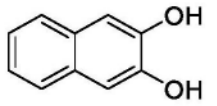
[化学式 13-5]

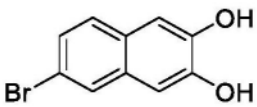


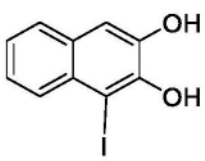
[化学式 13-6]

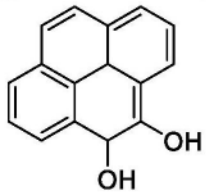
[0235] 

[0236] 作为实例,由化学式14至17表示的有机配体可由化学式14-1至14-5表示。

[化学式 14-1] 

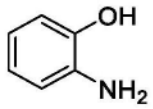
[化学式 14-2] 

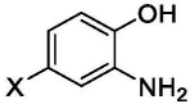
[化学式 14-3] 

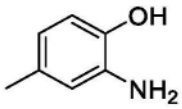
[0237] [化学式 14-4] 

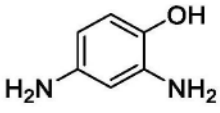
[化学式 14-5] 

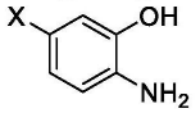
[0238] 作为实例,由化学式18和19表示的有机配体可由化学式18-1至18-31表示。

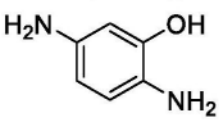
[18-1] 

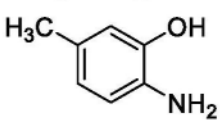
[18-2] 

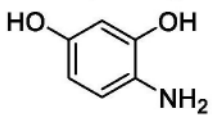
[18-3] 

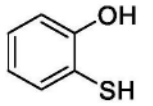
[18-4] 

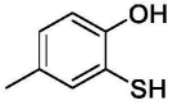
[18-5] 

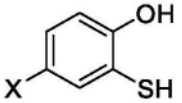
[18-6] 

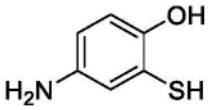
[18-7] 

[18-8] 

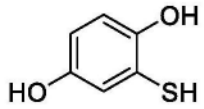
[18-9] 

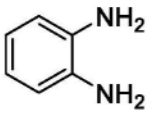
[18-10] 

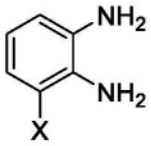
[18-11] 

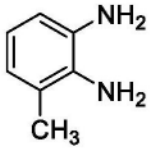
[18-12] 

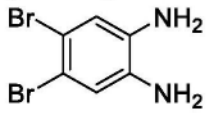
[0239]

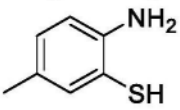
[18-13] 

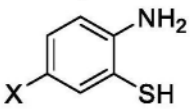
[18-14] 

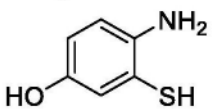
[18-15] 

[18-16] 

[18-17] 

[18-18] 

[18-19] 

[18-20] 

[18-21]

[18-22]

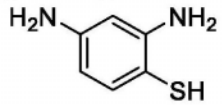
[18-23]

[18-24]

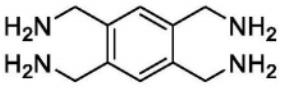


[0240]

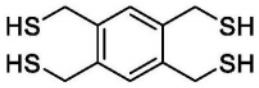
[18-25]



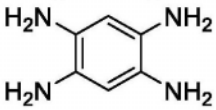
[18-26]



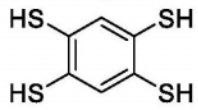
[18-27]



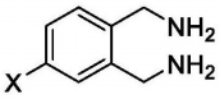
[18-28]



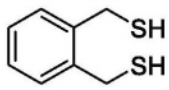
[18-29]



[18-30]



[18-31]

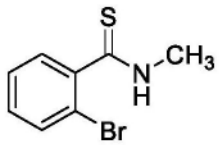


[0241] 在化学式18-1至18-31中,X可各自独立地为卤素,并且可为例如氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、或碘(I)。

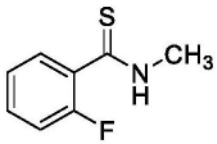
[0242] 作为实例,由化学式20至23表示的有机配体可由化学式20-1至20-15表示。

[0243] [化学式20-1]至[化学式20-15]

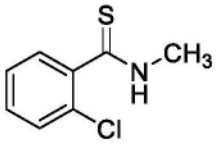
[20-1]



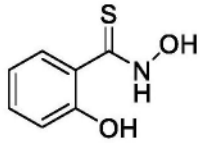
[20-2]



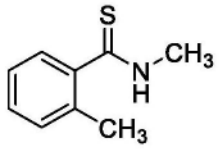
[20-3]



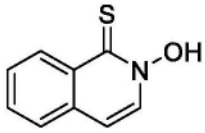
[20-4]



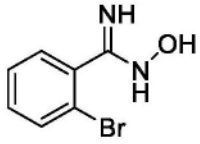
[20-5]



[20-6]



[20-7]

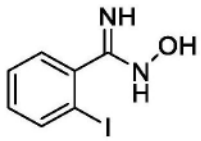


[20-8]

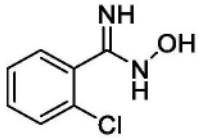


[0244]

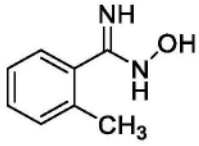
[20-9]



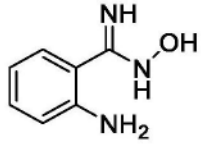
[20-10]



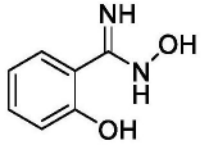
[20-11]



[20-12]



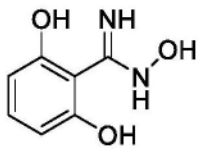
[20-13]



[20-14]



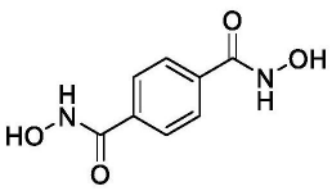
[20-15]



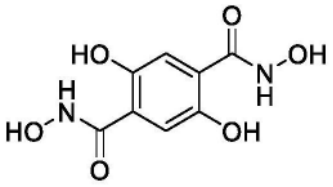
[0245] 作为实例,由化学式24和25表示的有机配体可由化学式24-1至25-1表示。

[0246] [化学式24-1]

[0247]



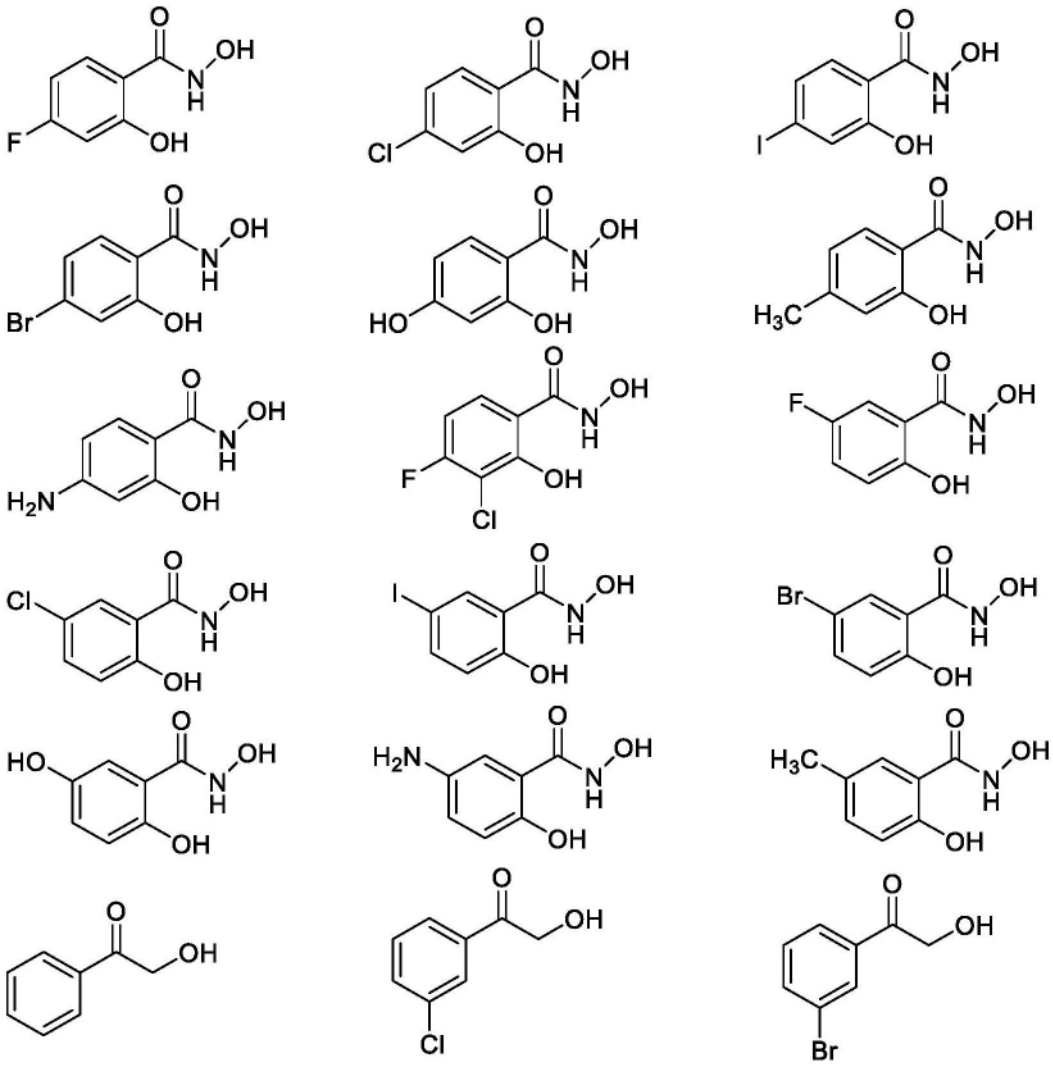
[0248] [化学式25-1]

[0249] 

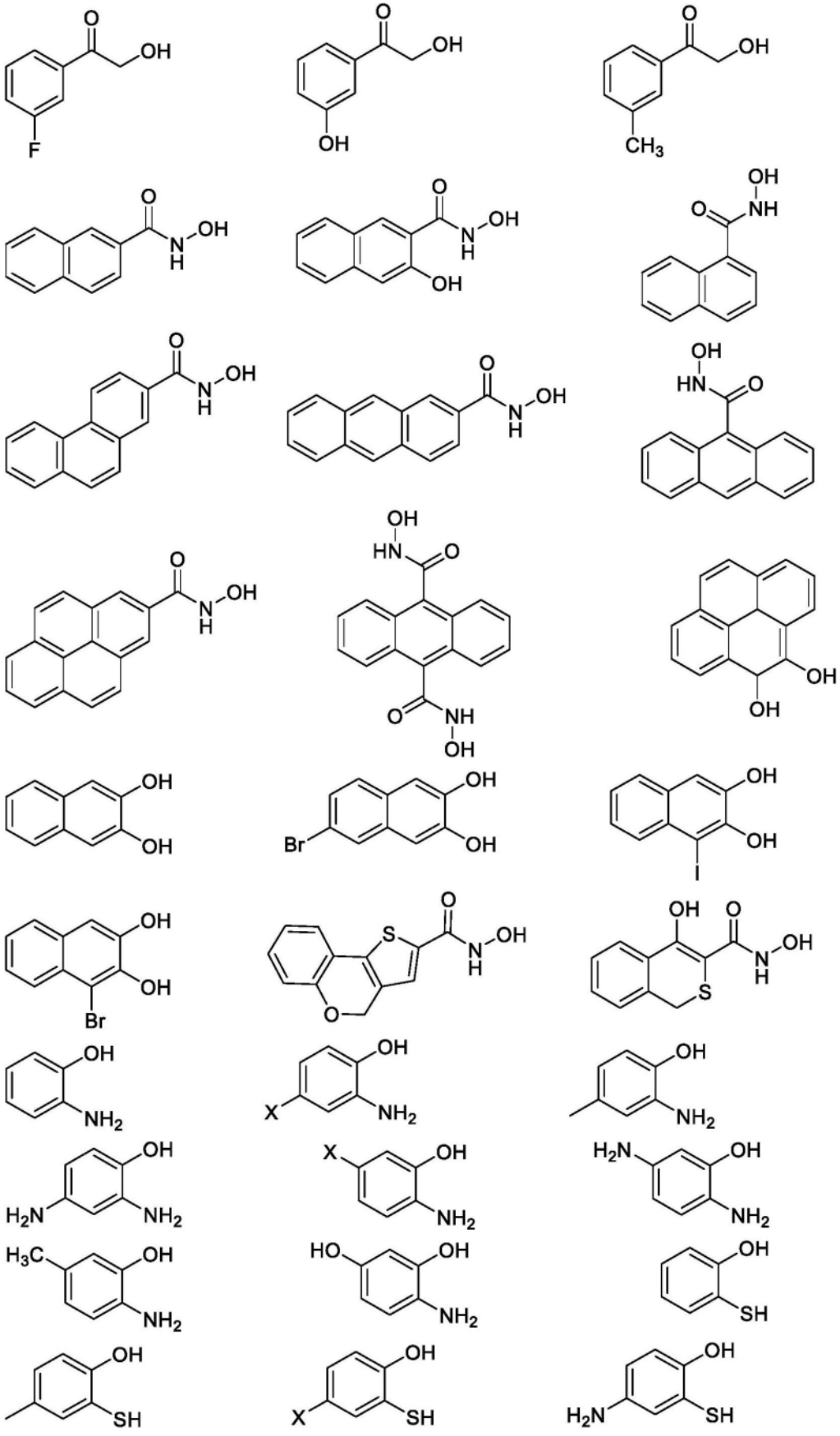
[0250] 同时,取决于它们通过与金属组合形成的环的类型,所述有机配体可分为形成5元环的有机配体、形成6元环的有机配体、或形成7元环的有机配体。

[0251] 作为实例,形成5元环的有机配体可为由组1表示的化合物。

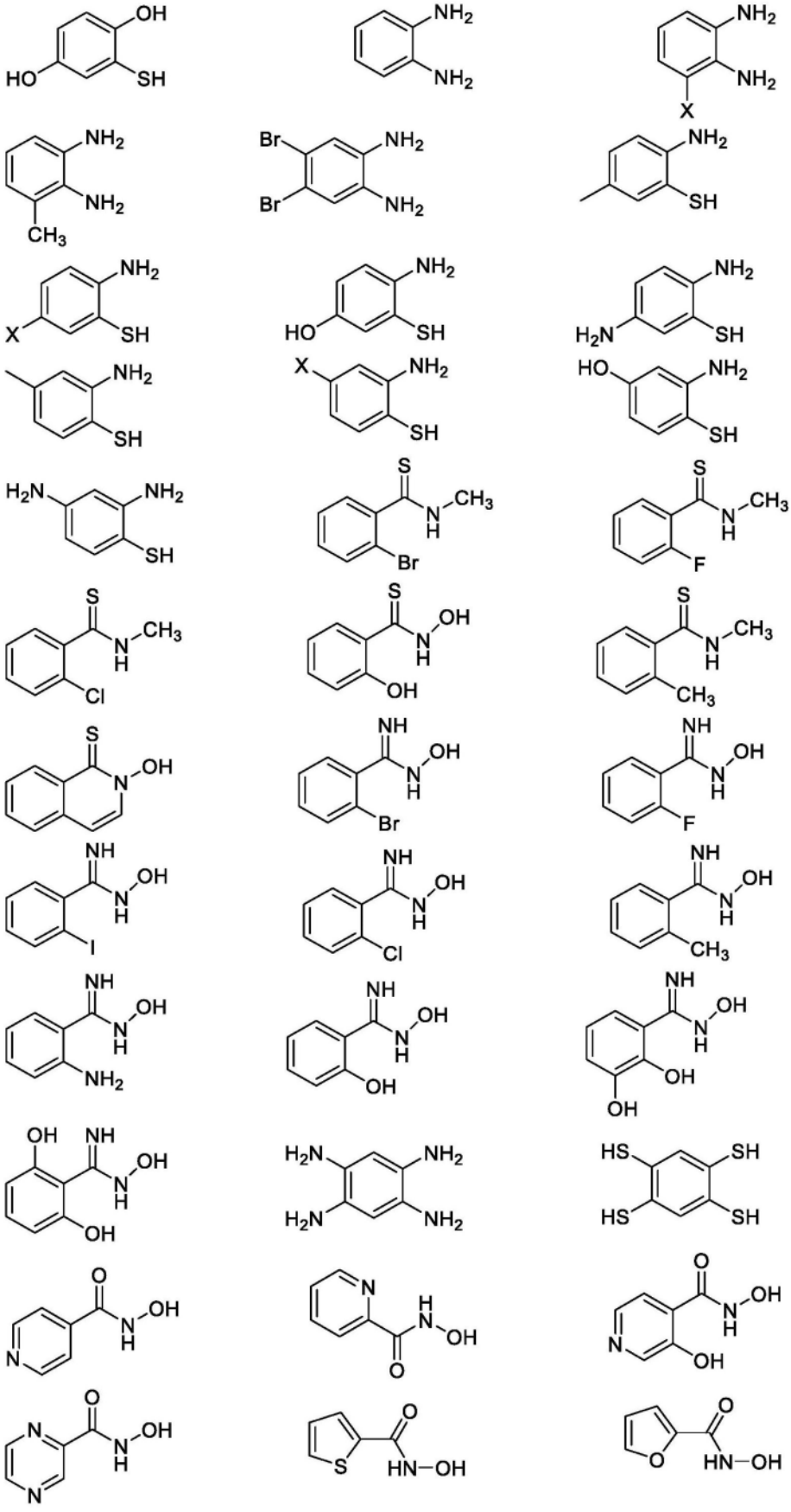
[0252] [组1]

[0253] 

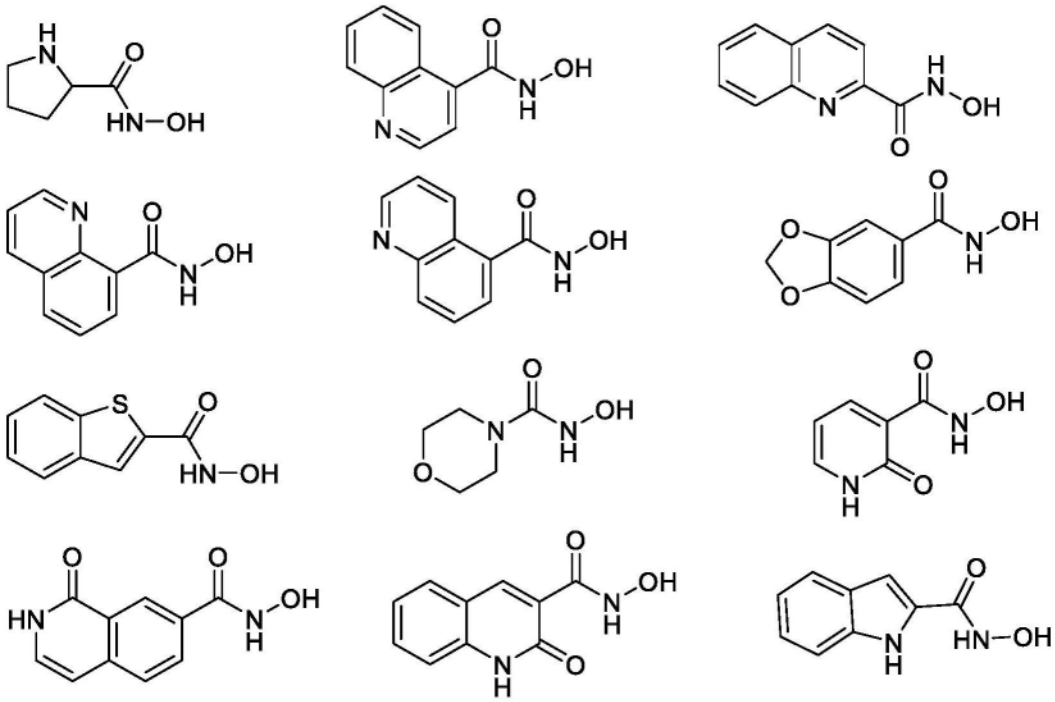
[0254]



[0255]



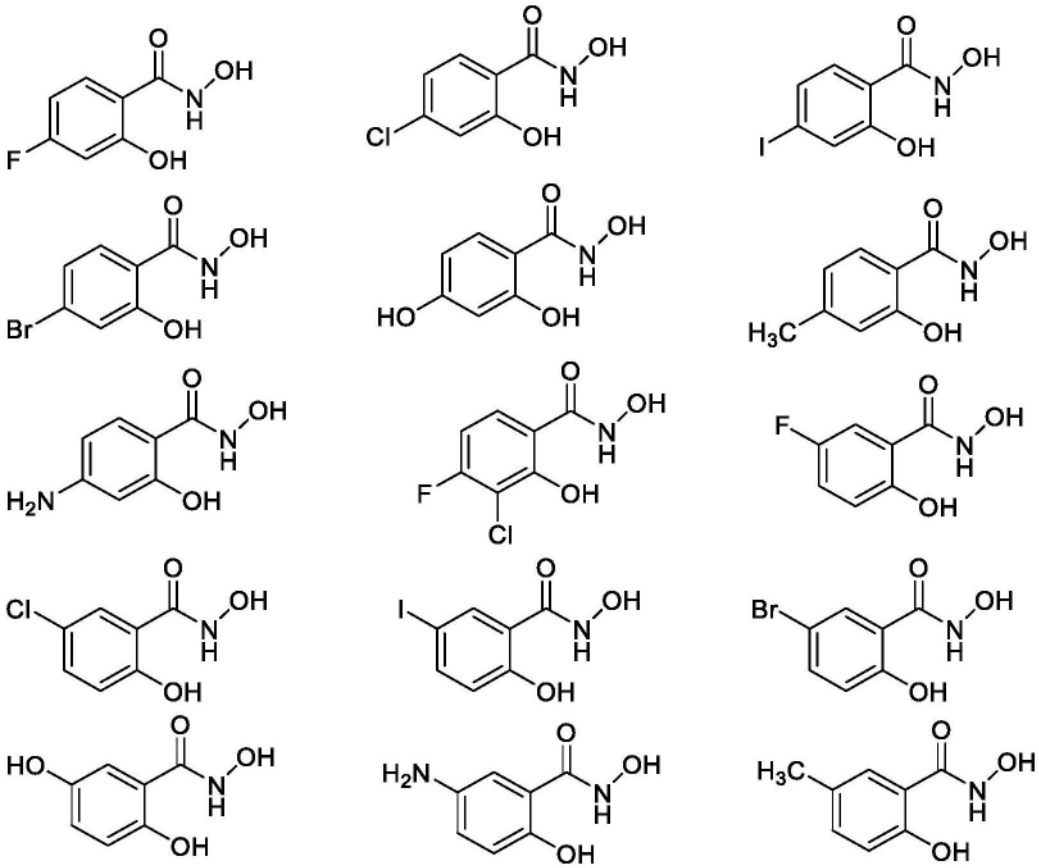
[0256]



[0257] 作为实例,形成6元环的有机配体可为由组2表示的化合物。

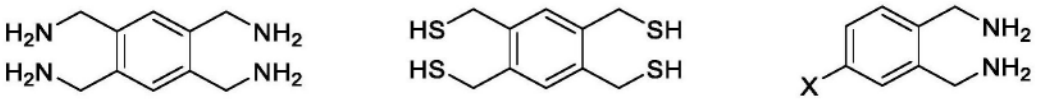
[0258] [组2]

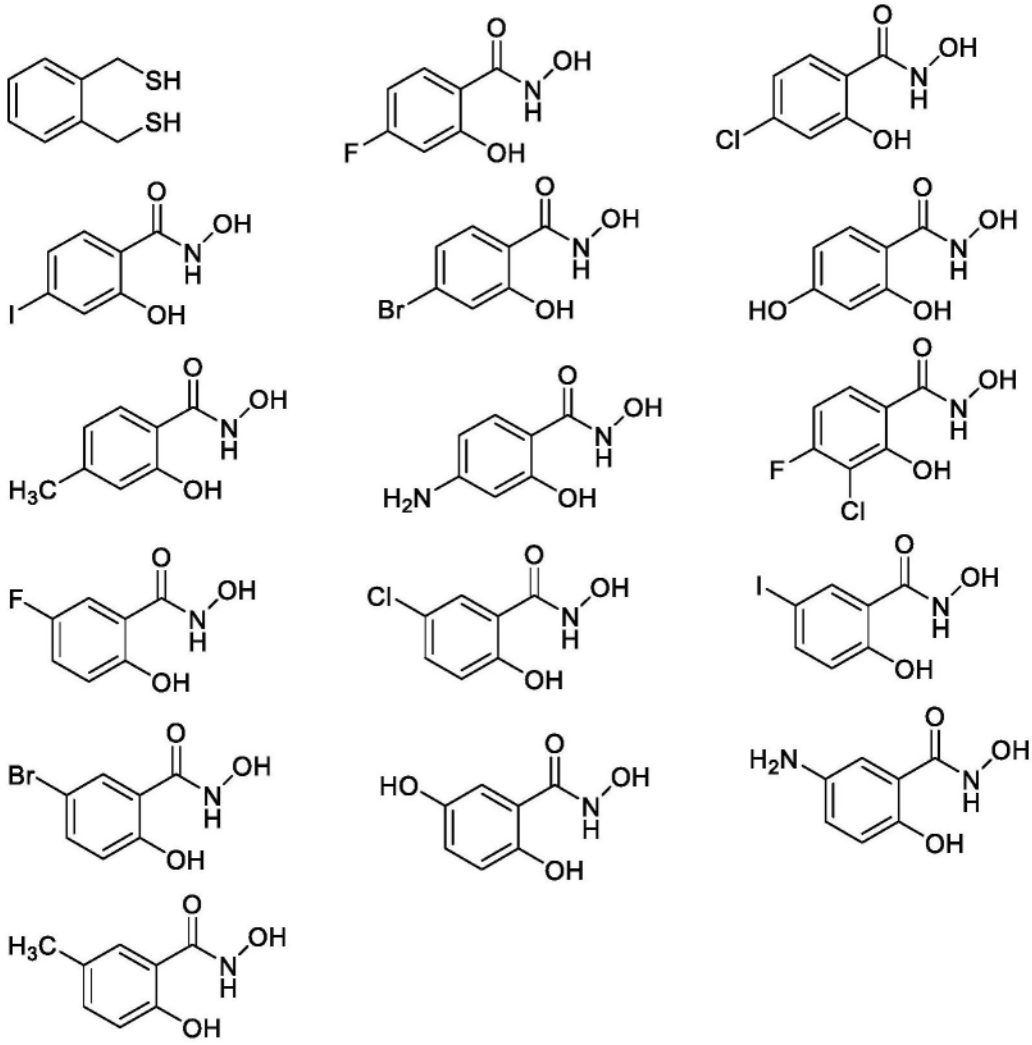
[0259]



[0260] 作为实例,形成7元环的有机配体可为由组3表示的化合物。

[0261] [组3]

[0262] 

[0263] 

[0264] 如上所述,所述有机金属化合物可通过使金属前体和有机配体配位而形成,并且合成的最终产物可通过在减压下浓缩溶剂而获得。

[0265] 所得到的有机金属化合物可重结晶,并且重结晶可通过如下进行:加热溶剂,然后将其冷却。重结晶溶剂可为甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、乙酸乙酯、甲苯、己烷或庚烷。

[0266] 作为另外的重结晶方法,产物可通过沉淀而获得,其中通常可基于在溶剂中的溶解性的差异获得沉淀物。用于沉淀的合适溶剂可包括烃(脂族烃诸如戊烷、己烷、庚烷或辛烷;脂环族烃诸如环己烷或甲基环己烷;或芳族烃诸如苯、甲苯或二甲苯);卤代烃(脂族卤代烃诸如二氯甲烷、氯仿或四氯化碳;或芳族卤代烃诸如氯苯或二氯苯);硝基化合物(硝基甲烷或硝基乙烷等);腈(诸如乙腈或苄腈);醚(链状醚诸如二乙基醚、二异丙基醚或二甲氧基乙烷;或环状醚诸如四氢呋喃或二氧六环);酮(诸如丙酮、甲基乙基酮或二异丁基酮);酯(诸如乙酸乙酯或乙酸丁酯等);碳酸酯(诸如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯);醇(诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇或丁醇);羧酸(诸如乙酸等);水;或其任意组合,但不限于此。所用的沉淀或再沉淀溶剂的量可考虑效率和产率而适当地选择。

[0267] 所述光致抗蚀剂组合物可以基于总重量约1重量%至约30重量%、例如约1重量%

至约25重量％、约1重量％至约20重量％、约1重量％至约15重量％、约1重量％至约10重量％、或约1重量％至约5重量％的量包括所述有机金属化合物。当所述有机金属化合物包括在该范围内时，可改善光致抗蚀剂组合物的储存稳定性和溶解性特性，可促进薄膜形成，并且可改善灵敏度和分辨率特性。

[0268] 同时，如上所述，所述有机金属化合物的金属(M^{11})在溶剂中为溶剂的孤对电子提供另外的配位键合位点，且因此提供其中可诱导有机金属化合物和溶剂之间的键合的簇。

[0269] 与通常的单分子形式相比，该簇形式由于另外的配位键而满足金属的配位数，并且在结构上隐藏金属原子，从而可改善水分稳定性并防止由于水解后的缩合反应所致的聚集，这可导致增加的长期储存稳定性。因此，在涂覆过程中有效地减少缺陷，这些缺陷也可影响涂覆(涂层)稳定性。

[0270] 此外，在一些实施方式中，由于防止聚集现象，因此其可在旋涂期间不使用添加剂的情况下以无定形形式涂覆，且从而可改善灵敏度和涂覆性质。

[0271] 根据一些实施方式在光致抗蚀剂组合物中包括的溶剂可包括芳族化合物、醇、醚、酯、酮、石脑油或其组合。

[0272] 所述芳族化合物可为例如苯、二甲苯或甲苯。

[0273] 所述醇可为例如4-甲基-2-戊醇、2-甲基-2-丙醇、1-丁醇、甲醇、乙醇、异丙醇、1-丙醇或丁醇。

[0274] 所述醚可为例如二甲氧基甲烷、二乙基醚、甲基叔丁基醚、苯甲醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环戊基甲基醚或二氧六环。

[0275] 所述酯可为例如乙酸正丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乳酸乙酯或乙酸乙酯。

[0276] 所述酮可为例如丙酮、甲基乙基酮或2-庚酮。

[0277] 任选地，所述光致抗蚀剂组合物可进一步包括光引发剂。

[0278] 光引发剂可为配置成通过光产生酸的PAG(光酸产生剂)、配置成通过光产生自由基的PRG(光自由基产生剂)、或PAG和PRG的组合。

[0279] 当曝光于来自KrF准分子激光器(248nm)、ArF准分子激光器(193nm)、F2准分子激光器(157nm)、或EUV激光器(13.5nm)的光时，PAG可产生酸。

[0280] 作为实例，PAG可包括三芳基锍盐、二芳基碘鎓盐、磺酸盐、或其混合物。例如，PAG可包括三氟甲磺酸三苯基锍、锑酸三苯基锍、三氟甲磺酸二苯基碘鎓、锑酸二苯基碘鎓、三氟甲磺酸甲氧基二苯基碘鎓、三氟甲磺酸二叔丁基二苯基碘鎓、2,6-二硝基苄基磺酸酯、邻苯三酚三(烷基磺酸酯)、三氟甲磺酸N-羟基琥珀酰亚胺、三氟甲磺酸N-羟基降冰片烯-二甲酰亚胺、九氟丁磺酸三苯基锍、九氟丁磺酸二苯基碘鎓、九氟丁磺酸甲氧基二苯基碘鎓、九氟丁磺酸二叔丁基二苯基碘鎓、九氟丁磺酸N-羟基琥珀酰亚胺、九氟丁磺酸N-羟基降冰片烯-二甲酰亚胺、全氟丁磺酸三苯基锍、全氟辛磺酸(PFOS)三苯基锍、PFOS二苯基碘鎓、PFOS甲氧基二苯基碘鎓、PFOS二叔丁基二苯基碘鎓、PFOS N-羟基琥珀酰亚胺、PFOS N-羟基降冰片烯-二甲酰亚胺、或其混合物。

[0281] 例如，当PRG曝光于来自KrF准分子激光器(248nm)、ArF准分子激光器(193nm)、F2准分子激光器(157nm)或EUV激光器(13.5nm)的光时，其吸收光并产生自由基，由此产生光化学性质以引发包含在所述光致抗蚀剂组合物中的所述有机金属化合物的聚合。

[0282] 例如，PRG可包括基于酰基膦氧化物的化合物、基于肟酯的化合物等。所述酰基膦

氧化物化合物可包括例如2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基膦氧化物、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物、或双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)膦氧化物等。所述肟酯化合物可包括例如1-苯基丙烷-1,2-二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基丁烷-1,2-二酮-2-(O-甲氧基羰基)肟、1,3-二苯基丙烷-1,2,3-三酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-[4-(苯硫基)苯基]辛烷-1,2-二酮-2-(O-苯甲酰基)肟、1-[4-[4-(羧基苯基)硫基]苯基]丙烷-1,2-二酮-2-(O-乙酰基)肟、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]乙酮-1-(O-乙酰基)肟、1-[9-乙基-6-[2-甲基-4-[1-(2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-基)甲氧基]苯甲酰基]-9H-咔唑-3-基]乙酮-1-(O-乙酰基)肟等。

[0283] 作为实例,PRG可包括可商购的产品,诸如IRGACURE 651、IRGACURE 184、IRGACURE 1173、IRGACURE 2959、IRGACURE 127、IRGACURE 907、IRGACURE 369、IRGACURE 379、IRGACURE TPO、IRGACURE 819、IRGACURE OXE01、IRGACURE OXE02、IRGACURE MBF、或IRGACURE 754(BASF产品,品牌名)。

[0284] 例如,所述光致抗蚀剂组合物可以基于总重量的约2重量%至约60重量%的量包括光引发剂,但不限于此。

[0285] 任选地,用于半导体抗蚀剂的组合物可进一步包括添加剂。

[0286] 例如,所述添加剂可为表面活性剂、交联剂、流平剂、分散剂、有机酸、吸湿剂、偶联剂、猝灭剂、或其任意组合。

[0287] 所述表面活性剂可在改善光致抗蚀剂组合物的涂覆均匀性和润湿性方面起作用。作为实例,所述表面活性剂可包括硫酸酯盐、磺酸盐、磷酸酯、皂、胺盐、季铵盐、聚乙二醇、烷基酚环氧乙烷加合物、多元醇、含氮的乙烯基聚合物、或其任意组合,但不限于此。另外,所述表面活性剂可包括烷基苯磺酸盐、烷基吡啶鎓盐、聚乙二醇、或季铵盐。当所述光致抗蚀剂组合物包括表面活性剂时,表面活性剂可以基于光致抗蚀剂组合物的总重量的约0.001重量%至约3重量%的量被包括。

[0288] 所述交联剂可为例如基于三聚氰胺的交联剂、基于取代的脲的交联剂、基于丙烯酸的交联剂、基于环氧的交联剂、或基于聚合物的交联剂。另外,具有至少两个交联取代基的交联剂可包括例如诸如如下的化合物:甲氧基甲基化的甘脲、丁氧基甲基化的甘脲、甲氧基甲基化的三聚氰胺、丁氧基甲基化的三聚氰胺、甲氧基甲基化的苯并胍胺、丁氧基甲基化的苯甲酰胍胺、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸、氨基甲酸酯丙烯酸酯、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、缩水甘油,二缩水甘油基1,2-环己烷二羧基化合物、三甲基丙烷三缩水甘油醚、1,3-双(缩水甘油氧基丙基)四甲基二硅氧烷、甲氧基甲基化的脲、丁氧基甲基化的脲、或甲氧基甲基化的硫脲。

[0289] 所述流平剂旨在改善在印刷期间的涂覆平整度,并且可使用可商购的已知流平剂。

[0290] 所述分散剂可用于确保构成光致抗蚀剂组合物的各组分均匀地分散在光致抗蚀剂组合物中。作为实例,所述分散剂可包括环氧树脂、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基吡咯烷酮、葡萄糖、十二烷基硫酸钠、柠檬酸钠、油酸、亚油酸、或其任意组合,但不限于这些。当所述光致抗蚀剂组合物包括分散剂时,分散剂可以基于光致抗蚀剂组合物的总重量的约0.001重量%至约5重量%的量被包括。

[0291] 所述有机酸可包括对甲苯磺酸、苯磺酸、对十二烷基苯磺酸、1,4-萘二磺酸、甲磺

酸、丙二酸、柠檬酸、丙酸、甲基丙烯酸、草酸、乳酸、乙醇酸、琥珀酸、或其任意组合，但不限于此。

[0292] 所述吸湿剂可在防止由光致抗蚀剂组合物中的水分引起的不利影响方面起作用。例如，所述吸湿剂可包括聚氧乙烯壬基酚醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙烯酰胺、或其任意组合，但不限于此。当所述光致抗蚀剂组合物包括吸湿剂时，吸湿剂可以基于光致抗蚀剂组合物的总重量的约0.001重量％至约10重量％的量被包括。

[0293] 所述偶联剂可用于在将光致抗蚀剂组合物涂覆在抗蚀剂下层膜上时改善对抗蚀剂下层膜的粘附。作为实例，所述偶联剂可包括硅烷偶联剂。例如，所述硅烷偶联剂可包括乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、或三甲氧基[3-(苯基氨基)丙基]硅烷，但不限于此。当所述光致抗蚀剂组合物包括偶联剂时，偶联剂可以基于光致抗蚀剂组合物的总重量的约0.001重量％至约5重量％的量被包括。

[0294] 所述猝灭剂可为甲基二苯基胺、三苯基胺、苯二胺、萘基胺、二氨基萘、或其任意组合。

[0295] 在所述光致抗蚀剂组合物中，当所述溶剂仅由有机溶剂组成时，所述光致抗蚀剂组合物可进一步包括水。在这种情况下，水含量可为基于光致抗蚀剂组合物的总重量的约0.001重量％至约0.1重量％。

[0296] 即使形成具有高的纵横比的图案，所述光致抗蚀剂组合物也不会导致图案塌陷。因此，为了形成具有约5nm至约100nm宽度的微图案，例如具有约5nm至约80nm宽度的微图案、具有约5nm至约70nm宽度的微图案、具有约5nm至约50nm宽度的微图案、具有约5nm至约40nm宽度的微图案、具有约5nm至约30nm宽度的微图案、或具有约5nm至约20nm宽度的微图案，可利用使用具有约5nm至约150nm波长的光的光刻法工艺，例如使用具有约5nm至约100nm波长的光的光刻法工艺、使用具有约5nm至约80nm波长的光的光刻法工艺、使用具有约5nm至约50nm波长的光的光刻法工艺、使用具有约5nm至约30nm波长的光的光刻法工艺、或使用具有约5nm至约20nm波长的光的光刻法工艺。

[0297] 根据另一实施方式，可提供使用上述光致抗蚀剂组合物形成图案的方法。

[0298] 根据一些实施方式的形成图案的方法包括：在基板上形成待蚀刻的膜，通过将前述光致抗蚀剂组合物施加在待蚀刻的膜上而形成光致抗蚀剂膜，图案化所述光致抗蚀剂膜以形成光致抗蚀剂图案，以及使用所述光致抗蚀剂图案作为蚀刻掩模来蚀刻所述待蚀刻的膜。

[0299] 在下文中，参照图1至5，描述使用上述光致抗蚀剂组合物形成图案的方法。图1至5为显示形成图案的方法的中间步骤的横截面图。

[0300] 参照图1，首先，准备待蚀刻的物体。

[0301] 作为实例，待蚀刻的物体可为形成在半导体基板100上的薄膜102。

[0302] 作为实例，基板100可包括半导体基板，并且薄膜102可为绝缘膜、传导(导电)膜或半导体膜。例如，薄膜102可包括金属、合金、金属碳化物、金属氮化物、金属氮氧化物、金属碳氧化物、半导体、多晶硅、氧化物、氮化物、氮氧化物、或其组合，但不限于此。

[0303] 任选地,可清洁薄膜102的表面以除去残留在薄膜102上的污染物。

[0304] 另外,任选地,可在薄膜102的表面上形成抗蚀剂下层膜104。

[0305] 抗蚀剂下层膜104形成在图2中所示的基板100和光致抗蚀剂膜106之间,其将在后面描述,并且当从基板100和光致抗蚀剂膜106之间的界面或从层间硬掩模反射的辐射被散射到不想要的光致抗蚀剂区域中时,可防止光致抗蚀剂线宽的不均匀性和对图案形成的干扰。

[0306] 作为实例,通过旋涂、喷涂、浸涂、刀口涂覆(knife edge coating)或喷墨印刷将用于形成抗蚀剂下层膜104的组合物施加在经清洁的薄膜102的表面上。在通过应用印刷方法诸如丝网印刷进行涂覆之后,可进行干燥和烘烤过程以在薄膜102上形成抗蚀剂下层膜104。烘烤处理可在约100℃和约500℃之间、例如在约100℃和约300℃之间进行。

[0307] 作为实例,抗蚀剂下层膜104可包括用于KrF准分子激光器、ArF准分子激光器、EUV激光器、或任意其它光源的有机或无机抗反射涂层(ARC)材料。例如,抗蚀剂下层膜104可包括底部抗反射涂层(BARC)层或可显影底部抗反射涂层(DBARC)层。另外,抗蚀剂下层膜104可包括具有光吸收结构的有机组分。所述光吸收结构可为例如具有一个或多个苯环的烃化合物或其中苯环稠合的结构。抗蚀剂下层膜104可形成为具有约1nm至约100nm的厚度,但不限于此。

[0308] 参照图2,在抗蚀剂下层膜104上涂覆上述光致抗蚀剂组合物以形成光致抗蚀剂膜106。

[0309] 作为实例,光致抗蚀剂膜106通过如下形成:使用旋涂、喷涂、浸涂或刀口涂覆法将上述光致抗蚀剂组合物施加到其上形成薄膜102的基板100上,或者通过使用印刷方法诸如喷墨印刷、丝网印刷施加上述光致抗蚀剂组合物,然后干燥所施加的光致抗蚀剂组合物。即,光致抗蚀剂膜106可通过如下形成:将上述光致抗蚀剂组合物涂覆在形成于基板100上的薄膜102上,然后通过热处理过程使其固化。

[0310] 接着,可进行加热其上形成有光致抗蚀剂膜106的基板100的第一烘烤过程。所述第一烘烤过程可在约80℃至约180℃的温度下进行约30秒至约3分钟。

[0311] 参照图3,使光致抗蚀剂膜106选择性地曝光。

[0312] 例如,可在曝光过程中使用的光的实例可包括具有高能量波长的光诸如EUV(极紫外;波长13.5nm)或E-Beam(电子束),以及具有短波长的光诸如激活辐射i线(波长365nm)、KrF准分子激光(波长248nm)和ArF准分子激光(波长193nm)。例如,曝光的光可为具有约5nm至约150nm的波长范围的短波长光,并且可为具有高能量波长的光诸如EUV或E-Beam。

[0313] 当通过所述有机金属化合物之间的交联反应诸如缩合形成聚合物时,光致抗蚀剂膜106的曝光区域106b与光致抗蚀剂膜106的未曝光区域106a具有不同的溶解性。

[0314] 随后,可对基板100进行第二烘烤过程。所述第二烘烤过程可在约120℃至约200℃的温度下进行约30秒至约3分钟。通过进行第二烘烤过程,光致抗蚀剂膜106的曝光区域106b变得难以溶解在显影剂中。

[0315] 参照图4,使用显影剂溶解并除去对应于未曝光区域106a的光致抗蚀剂膜106以形成光致抗蚀剂图案108。作为实例,对应于未曝光区域106a的光致抗蚀剂膜106被使用有机溶剂诸如2-庚酮溶解,然后除去以产生对应于负色调图像的光致抗蚀剂图案108。

[0316] 作为实例,所述显影剂可为有机溶剂,例如酮诸如甲基乙基酮、丙酮、环己酮和2-

庚酮,醇诸如甲醇、2-甲基-2-丙醇、1-丁醇、异丙醇和1-丙醇,或酯诸如丙二醇单甲醚乙酸酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸正丁酯、丁内酯,或芳族化合物诸如苯、二甲苯、和甲苯,或其任意组合。另外,所述显影剂可为含有基于总重量的约9重量%或更少的酸性或碱性物质的有机溶剂。

[0317] 然而,根据一些实施方式的图案形成方法不限于形成负色调图像,并且可形成为具有正色调图像。在这种情况下,可用于形成正色调图像的显影剂可为例如氢氧化季铵组合物,诸如氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、或其任意组合。

[0318] 通过图案形成方法形成的光致抗蚀剂图案108可具有约5nm至约100nm、例如约5nm至约90nm、约5nm至约80nm、约5nm至约70nm、约5nm至约60nm、约5nm至约50nm、约5nm至约40nm、约5nm至约30nm、或约5nm至约20nm的宽度。

[0319] 另外,光致抗蚀剂图案108可具有如下节距(pitch):其具有约50nm或更小、例如约40nm或更小、约30nm或更小、约20nm或更小、约15nm或更小、约10nm或更小、或约5nm或更小的半节距,并且具有约3nm或更小、或约2nm或更小的线宽粗糙度。

[0320] 接着,使用光致抗蚀剂图案108作为蚀刻掩模对抗蚀剂下层膜104进行蚀刻,由此形成有机膜图案112。有机膜图案112也可具有对应于上述光致抗蚀剂图案108的宽度。

[0321] 参照图5,施加光致抗蚀剂图案108作为蚀刻掩模以蚀刻暴露的薄膜102以形成薄膜图案114。

[0322] 作为实例,薄膜102的蚀刻可通过湿式蚀刻或干式蚀刻进行。在干式蚀刻的情况下,可使用蚀刻气体,其含有例如CHF_3、CF_4、Cl_2、BCl_3、或其混合物。

[0323] 薄膜图案114可具有对应于光致抗蚀剂图案108的宽度。作为实例,薄膜图案114可具有约5nm至约100nm、例如约5nm至约90nm、约5nm至约80nm、约5nm至约70nm、约5nm至约60nm、约5nm至约50nm、约5nm至约40nm、约5nm至约30nm、或约5nm至约20nm的宽度。

[0324] 此外,薄膜图案114可具有如下节距:其具有约50nm或更小、例如约40nm或更小、30nm或更小、约20nm或更小、约15nm或更小、和约10nm或更小、约5nm或更小的半节距,和约3nm或更小、或约2nm或更小的线宽粗糙度。

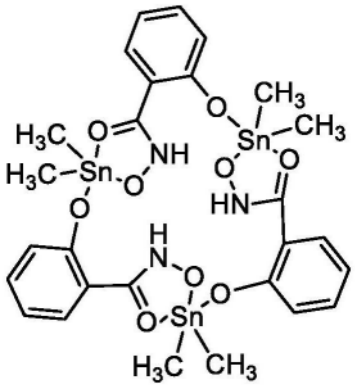
[0325] 在下文中,将通过与上述光致抗蚀剂组合物的制造相关的实施例更详细地描述本实施方式。然而,本实施方式的技术特征不限于以下实施例。

[0326] [制备实施例1:有机金属化合物的合成]

[0327] (合成实施例1)

[0328] 在250mL圆底烧瓶中,将0.3g(1.82mmol)二甲基氧化锡(金属前体)分散在100mL甲苯中,向其添加0.285g(1.86mmol)水杨羟肟酸(有机配体),然后向其安装回流装置以用氮气替代内部气体。在180℃下搅拌混合物3小时后,化合物通过如下由其获得:在减压下除去溶剂并用甲醇对其进行洗涤,以65%的产率获得由化学式4-1-2表示的化合物$C_{27}H_{33}N_3O_9Sn_3$。

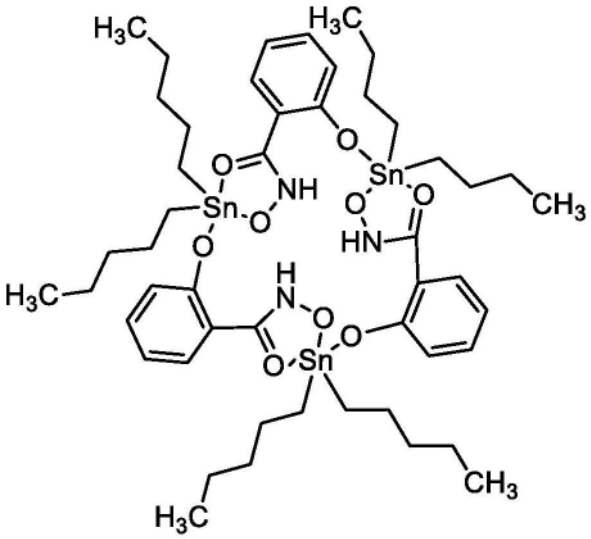
[0329] [化学式4-1-2]

[0330] 

[0331] (合成实施例2)

[0332] 在250mL圆底烧瓶中,将0.3g(1.21mmol)二戊基氧化锡(金属前体)分散在100mL甲醇中,向其添加0.185g(1.21mmol)水杨羟肟酸(有机配体),然后向其安装回流装置以用氮气替代内部气体。在120℃下搅拌混合物3小时后,以下粘性流体通过在减压下除去溶剂由其获得并溶解在甲苯中,然后通过Celite®过滤并浓缩,以70%的产率获得由化学式6-1-2表示的红色粘性流体。

[0333] [化学式6-1-2]

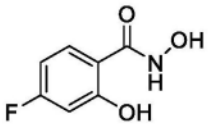
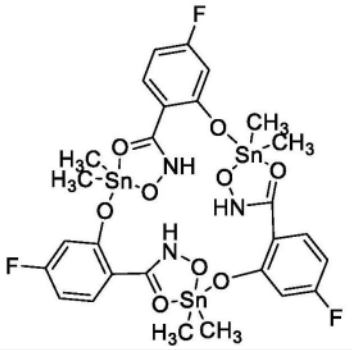
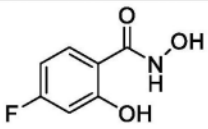
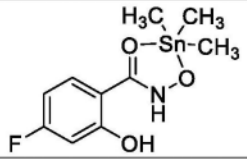
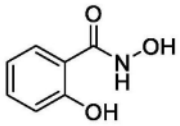
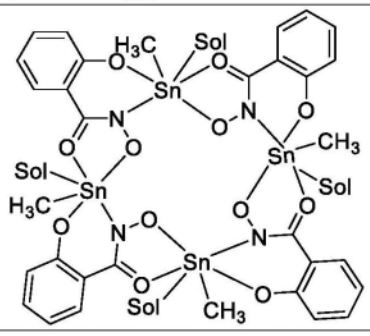
[0334] 

[0335] (合成实施例3至19)

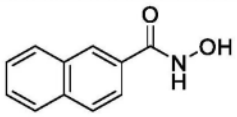
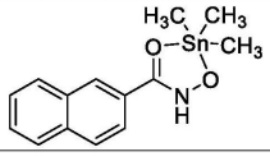
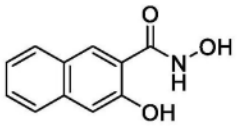
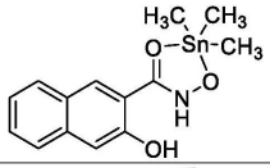
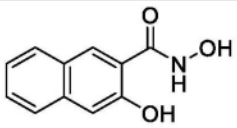
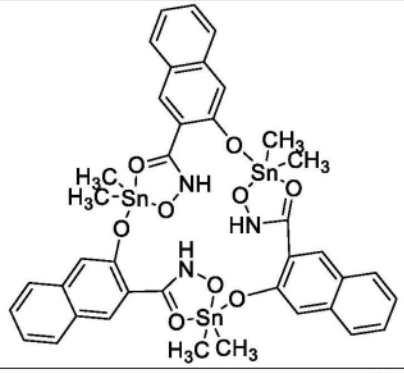
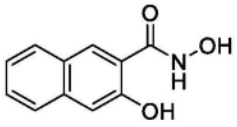
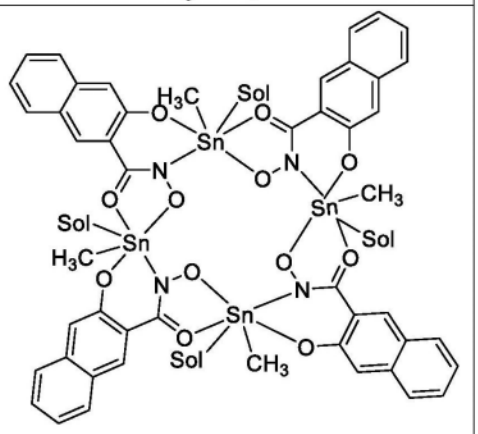
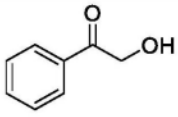
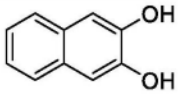
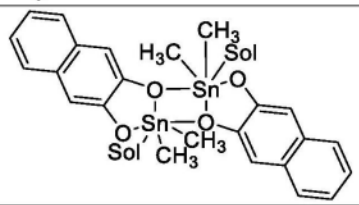
[0336] 通过如表1中所示改变金属前体和有机配体的类型以与合成实施例1或合成实施例2中相同的方式合成各有机金属化合物。

[0337] (表1)

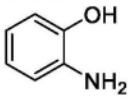
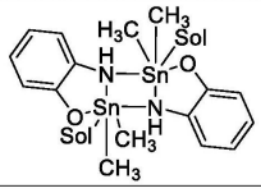
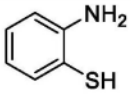
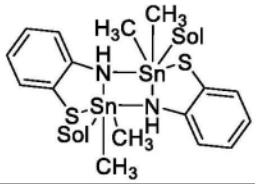
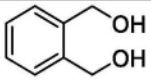
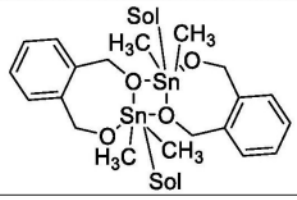
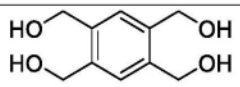
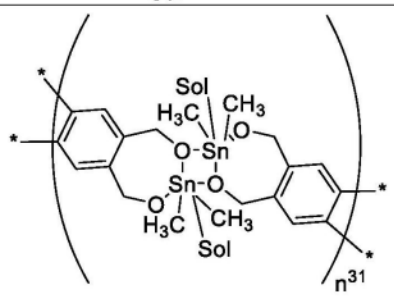
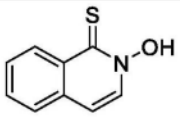
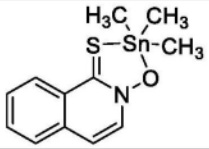
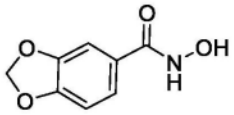
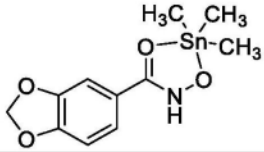
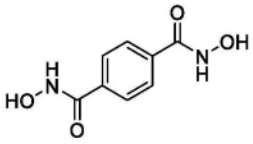
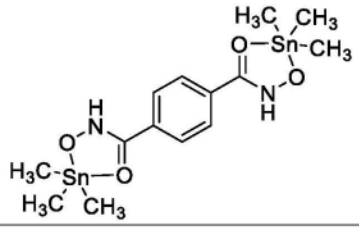
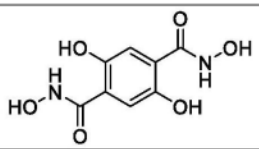
[0338]

	有机配体	金属前体	有机金属化合物
合成实施例 3		化学式 9-1，化学式 9-3	
合成实施例 4		化学式 9-2	
合成实施例 5		化学式 9-4	

[0339]

合成实施例 6		化学式 9-2	
合成实施例 7		化学式 9-2	
合成实施例 8		化学式 9-1，化学式 9-3	
合成实施例 9		化学式 9-4	
合成实施例 10		化学式 9-2	
合成实施例 11		化学式 9-1，化学式 9-3	

[0340]

合成实施例 12		化学式 9-1，化学式 9-3	
合成实施例 13		化学式 9-1，化学式 9-3	
合成实施例 14		化学式 9-1，化学式 9-3	
合成实施例 15		化学式 9-1，化学式 9-3	
合成实施例 16		化学式 9-2	
合成实施例 17		化学式 9-2	
合成实施例 18		化学式 9-2	
合成实施例 19		化学式 9-2	聚合物或簇

[0341] [实验实施例1:有机金属化合物的评价]

[0342] 通过使用NMR、IR光谱法和X射线衍射检查根据合成实施例1至19的有机金属化合物各自的分子结构,然后通过使用热重分析仪分析热性质。

[0343] 图6至8显示在合成实施例1中制备的有机金属化合物的NMR光谱法波谱结果,其分别为质子NMR、^{13}C NMR、和^{119}Sn NMR结果。

[0344] 参照图6至8,质子NMR显示,-NH峰出现在非常去屏蔽的(deshielded)13.59ppm处,

这表明与锡的结合相互作用。此外,在-99.24ppm处出现的^{119}Sn NMR峰对应于通常出现的烷氧基锡峰的范围,其指示Sn-O键。

[0345] 此外,通过XRD结构分析,合成实施例1的有机金属化合物结果是具有$C_{27}H_{33}N_3O_9Sn_3$的化学式,其为三个$C_9H_{11}NO_3Sn$形成环的超分子结构。

[0346] 此外,图9为显示根据合成实施例1的有机金属化合物的热重分析结果的图,其显示所述有机金属化合物具有达到其质量的90%的233℃的分解温度,且因此对热是非常稳定的。

[0347] [制备实施例2:光致抗蚀剂组合物的合成]

[0348] (实施例1至19)

[0349] 将合成实施例1至19的有机金属化合物各自以2重量%的重量比溶解在甲苯中,然后用0.2μm聚四氟乙烯(PTFE)注射器过滤器过滤以制备光致抗蚀剂组合物。

[0350] [实验实施例2:光致抗蚀剂组合物的评价]

[0351] (评价1:UV实验)

[0352] 测试实施例1至实施例19的光致抗蚀剂组合物各自对UV的光反应性。例如,将甲苯溶液各自旋涂在裸的Si晶片上,但将其一部分曝光于254nm的UV 2小时。

[0353] 结果,可看出,实施例1至实施例19的光致抗蚀剂组合物对于乙酸乙酯(EA)、甲苯和丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)呈现出选择性溶解性,取决于曝光。

[0354] (评价2:电子束实验)

[0355] 测试实施例1至实施例19光致抗蚀剂组合物各自对电子束的光反应性。例如,测试以16个步骤进行,通过从50μC/cm^{2}开始并将其以50μC/cm^{2}增加,并且图10A-10B显示在曝光之前和之后的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0356] 在图10A-10B中,图10A为在曝光之前的扫描电子显微镜照片,并且图10B为在曝光之后的扫描电子显微镜照片。如图10A-10B中所示,在曝光之前和之后的变化证实对电子束的反应性。

[0357] (评价3:EUV实验)

[0358] 测试实施例1至实施例19的光致抗蚀剂组合物各自对EUV的光反应性。例如,通过使用具有天然氧化物表面和4英寸直径的圆形硅晶片作为薄膜涂覆基板,以3000rpm旋涂光致抗蚀剂组合物30秒。将涂覆的组合物在100℃下烘烤(或者,另外地施加后烘烤(PAB))90秒以形成光致抗蚀剂薄膜。

[0359] 在涂覆和烘烤之后,当通过椭圆偏振法测量时,膜的厚度为44nm。

[0360] 在圆形硅晶片上,将由涂覆形成的光致抗蚀剂薄膜曝光于极紫外线以通过改变能量和焦点而形成8nm至50nm的线/空间(间隔,space)图案。在曝光后,将膜在180℃下烘烤90秒,且随后浸入丙二醇甲醚乙酸酯中30秒并从其中取出。最后,将膜在150℃下烘烤5分钟。

[0361] 参考紫外(UV)曝光结果,由于在132.3mJ/cm^{2}的能量和-20nm的焦点下获得最高结果,因此在132.3mJ/cm^{2}的能量和-20nm的焦点下测量水平方向上的各线/空间(L/S)图案区域的尺寸,并且结果显示在11A-11I和表2中。

[0362] 图11A-11I包括显示在各区域中的图案的显影后检查(ADI)结果的CD-SEM照片,其中图11A-11I各自显示50P100、35P70、22P44、20P40、18P36、16P32、15P30、13P26和11P22结果。在本文中,50P100例如显示50nm的线宽和100nm的节距(即,50nm的间隔宽度)。

[0363] 表2总结在各区域中的实际图案宽度测量结果和在图案的各区域中的ADI结果中在各左侧和右侧处的线边缘粗糙度(LER)。

[0364] (表2)

[0365]

特征	测量结果(nm)	LER (nm) (左/右)
50P100	50.4	1.4/1.5
45P90	44.8	1.7/2.7
40P80	44.6	1.2/1.2
35P70	38.5	1.5/1.9
30P60	50	1.5/1.9
28P56	30.2	1.7/1.7
26P52	32.9	1.1/1.4
24P48	30.1	1.9/1.9
22P44	26.7	1.9/1.3

[0366]

20P40	22.8	1.2/1.1
18P36	20.0	-/-
16P32	18.9	-/-
15P30	NG	-/-
14P28	NG	-/-
13P26	NG	-/-
11P22	NG	-/-

[0367] 参照图11A-11I和表2,20P40区域的图案可实现LER≤1.2nm,并且16P32可为其中图案为可转移的(可限定的)最低分辨率区域。20P40区域的图案可实现LWR≤5nm或更小,或LWR≤2nm或更小。

[0368] 虽然已经结合目前视为实践性的示例性实施方式描述了本公开内容,但将理解,本公开内容不限于所公开的实施方式,而是相反,旨在涵盖包括在所附权利要求的精神和范围内的多种修改和等同布置。

[0369] <符号描述>

[0370] 100:基板102:薄膜

[0371] 104:抗蚀剂下层膜106:光致抗蚀剂膜

[0372] 106b:曝光区域106a:未曝光区域

[0373] 108:光致抗蚀剂图案112:有机膜图案

[0374] 114:薄膜图案

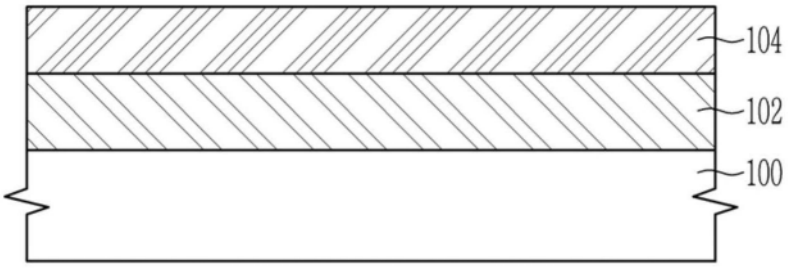


图1

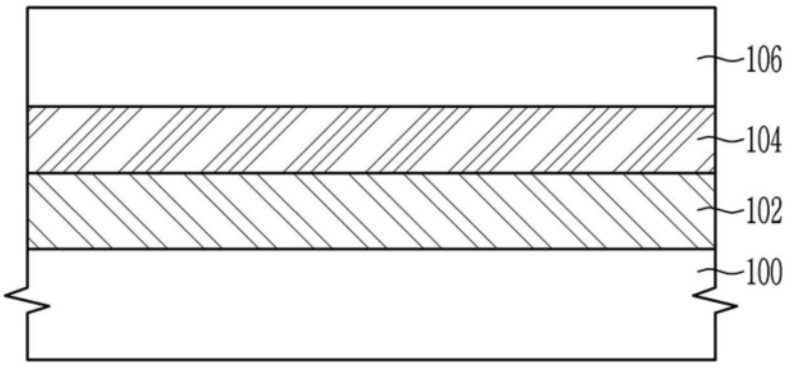


图2

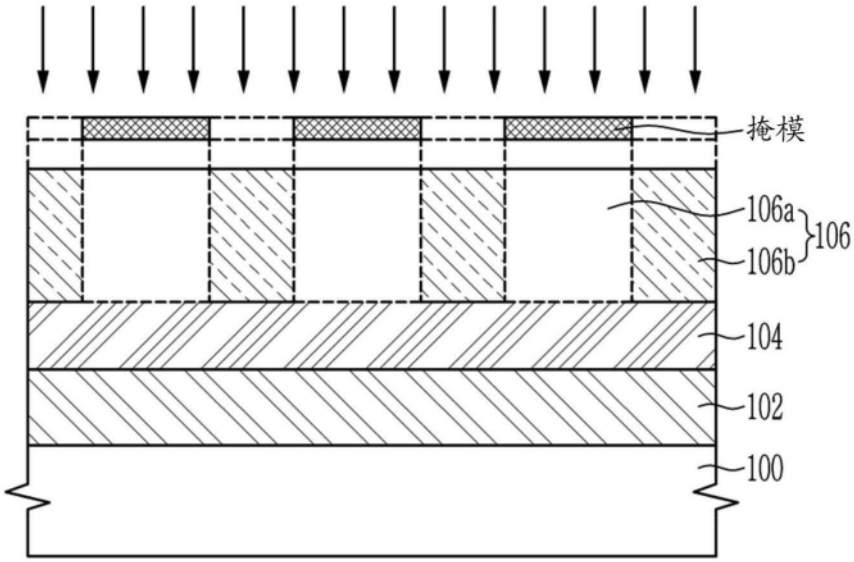


图3

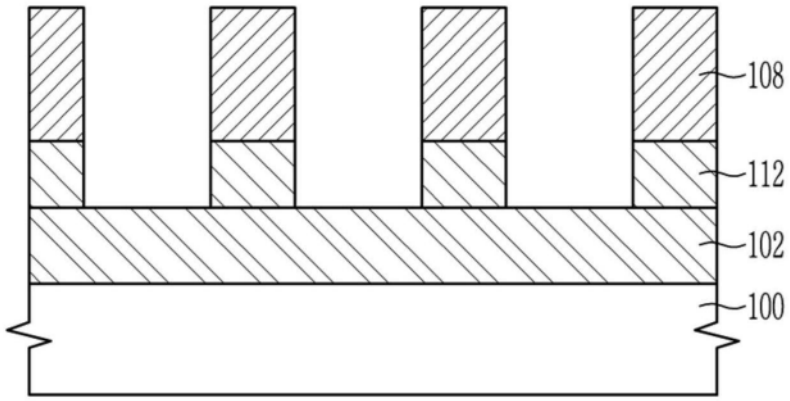


图4

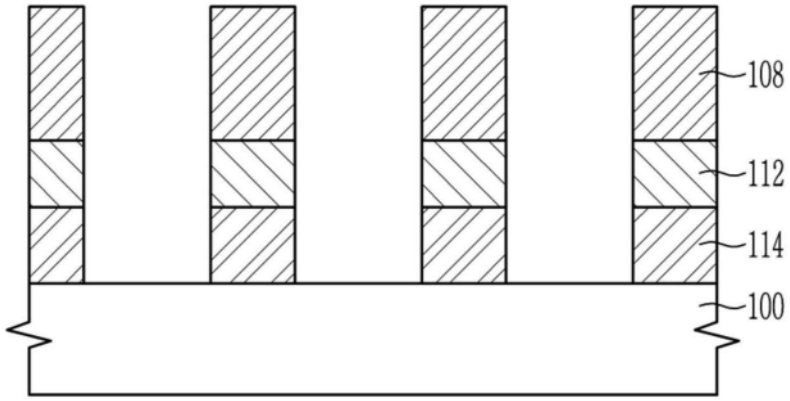


图5

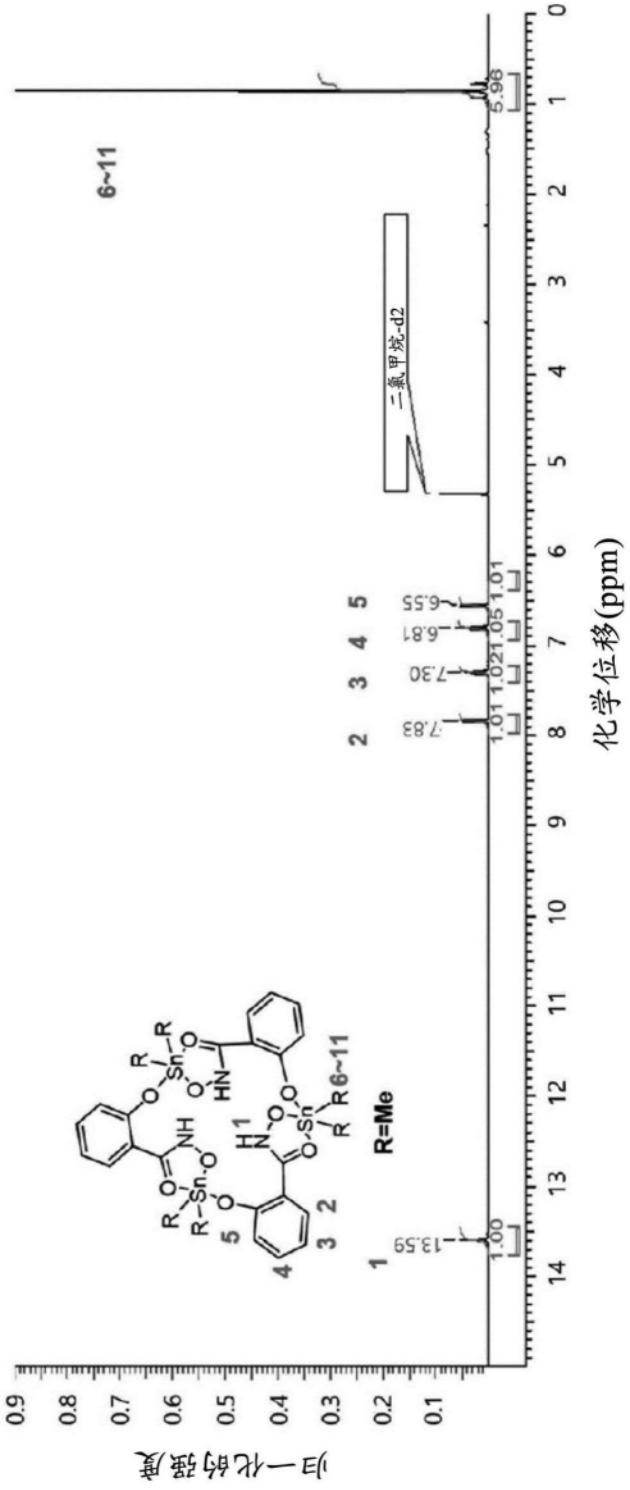


图6

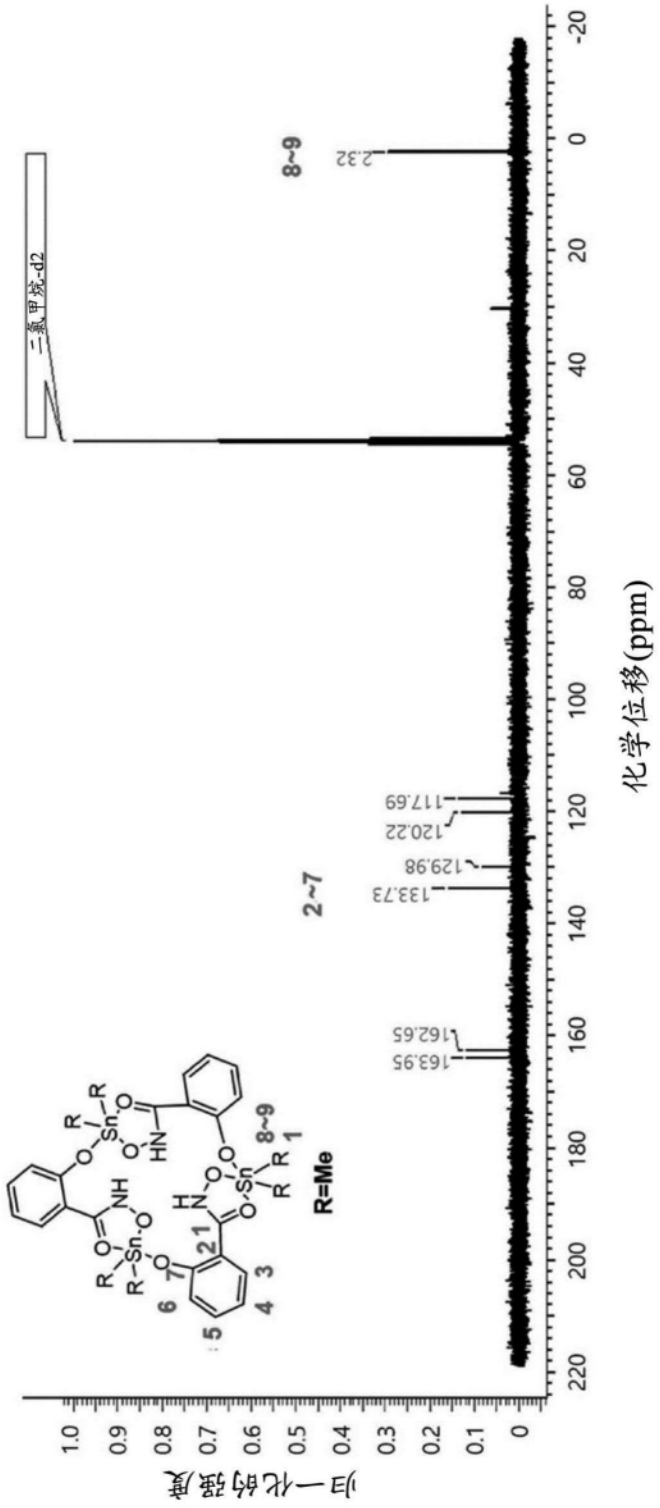

化学位移(ppm)
归一化的强度
二氯甲烷-d2
8~9
2~7
2.32
117.69
120.22
129.98
133.73
162.65
163.95
R=Me

图7

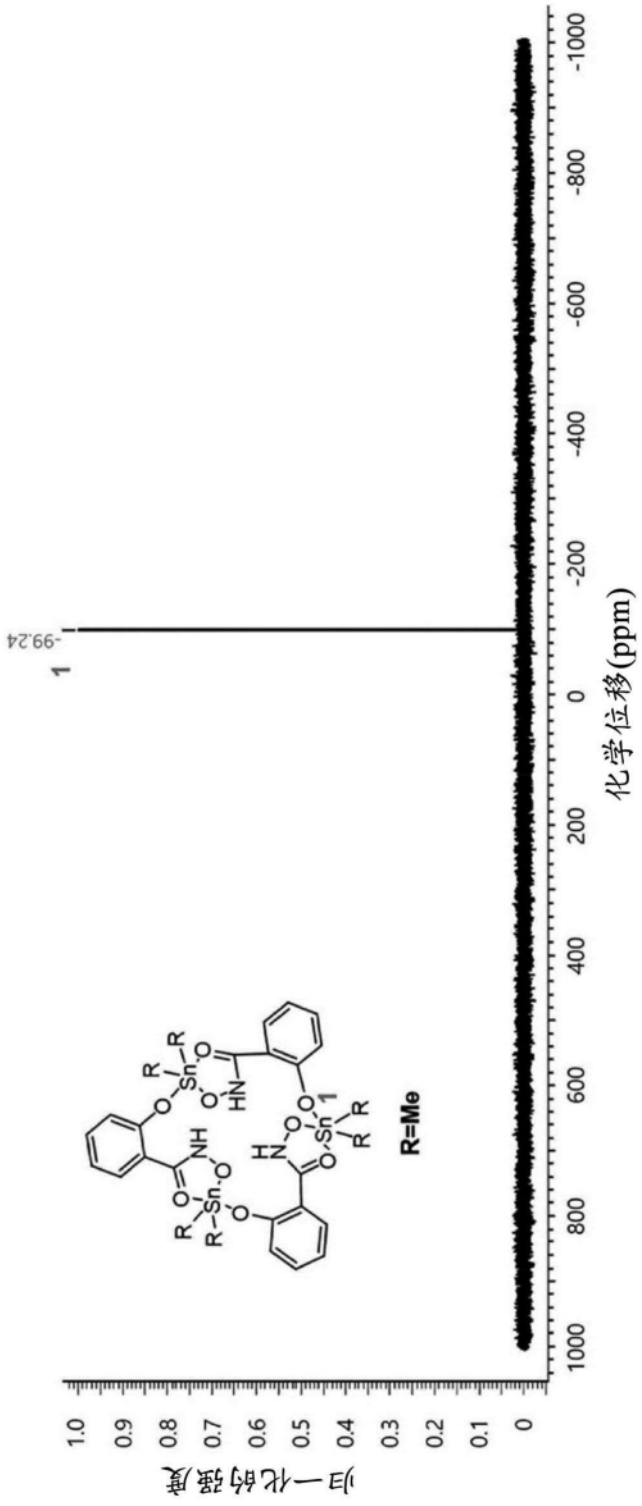

-99.24
1
1000
800
600
400
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
化学位移(ppm)
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
归一化的强度
R=Me

图8

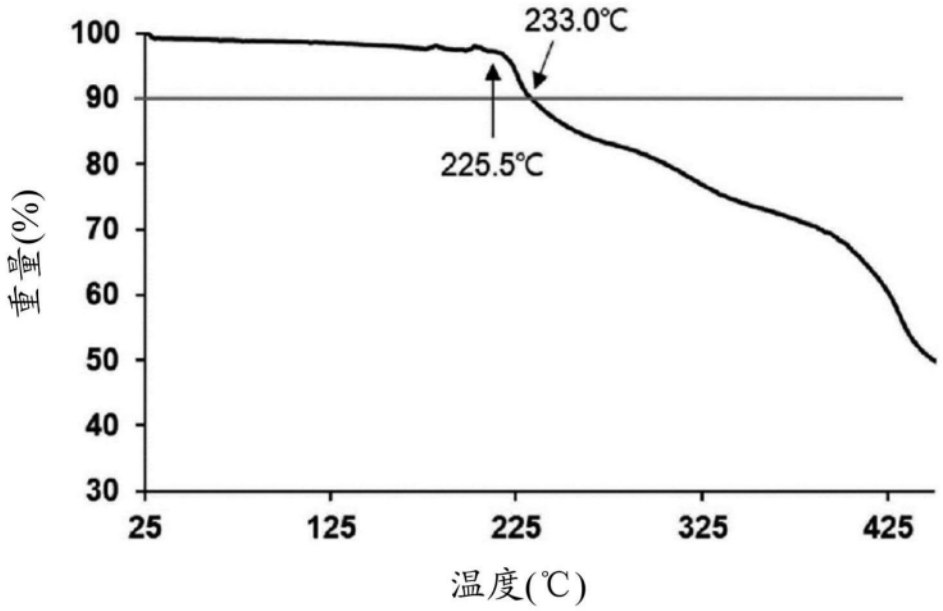

233.0℃
225.5℃
100
90
80
70
60
50
40
30
重量(%)
25
125
225
325
425
温度(℃)

图9

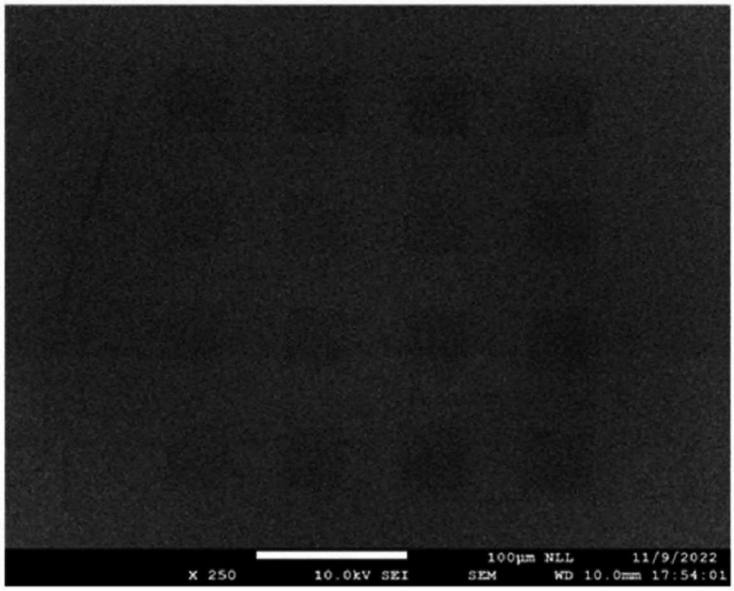

100μm NLL
11/9/2022
X 250
10.0kV SEI
SEM
WD 10.0mm 17:54:01

图10A

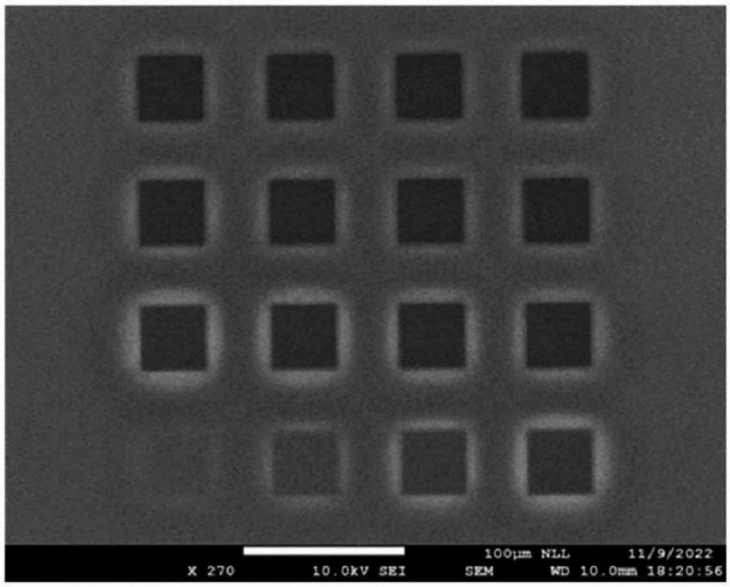

100µm NLL
11/9/2022
X 270
10.0kV SEI
SEM
WD 10.0mm 18:20:56

图10B

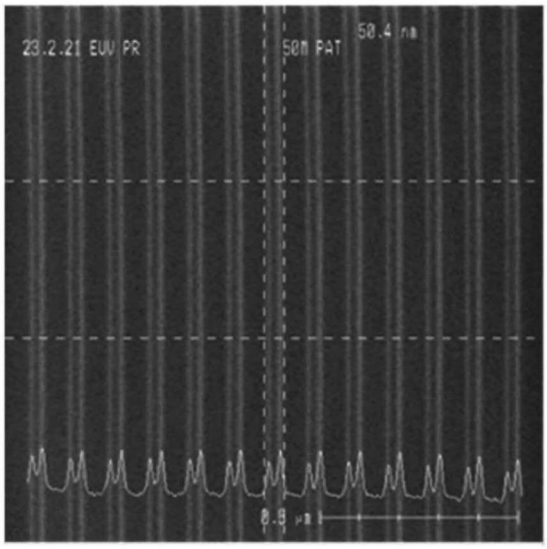

23.2.21 EUV PR
50m PAT
50.4 nm
0.0 µm

图11A

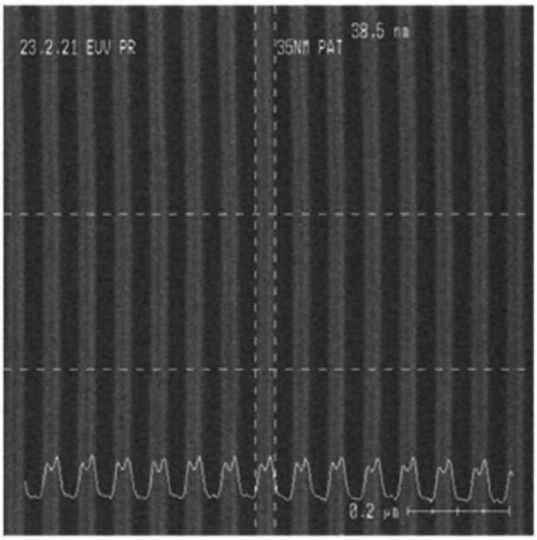

23.2.21 EUV PR
35NM PAT
38.5 nm
8.2 µm

图11B

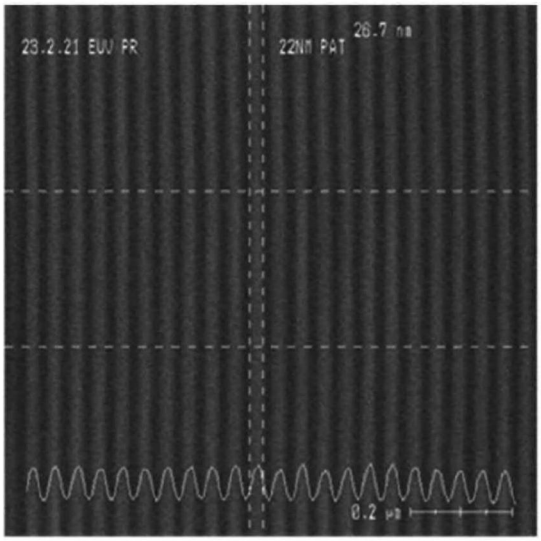

23.2.21 EUV PR
22NM PAT
26.7 nm
8.2 µm

图11C

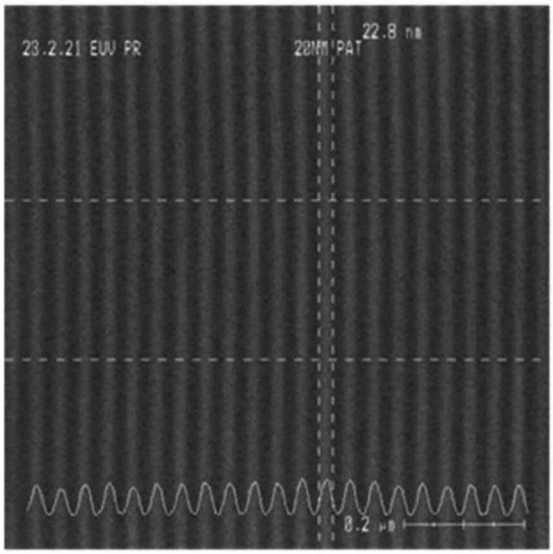

23.2.21 EUV FR
20NM PAT
22.8 nm
8.2 μm

图11D

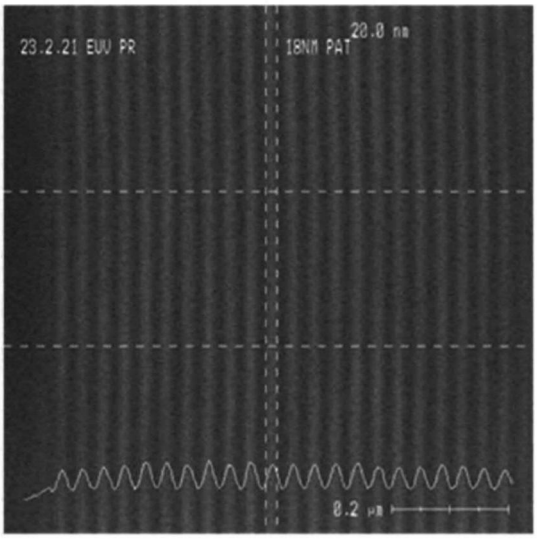

23.2.21 EUV FR
18NM PAT
22.8 nm
8.2 μm

图11E

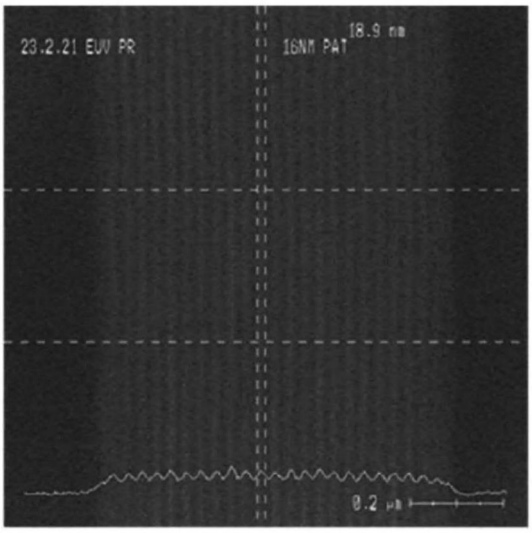

23.2.21 EUV PR
16NM PAT
18.9 nm
0.2 µm

图11F

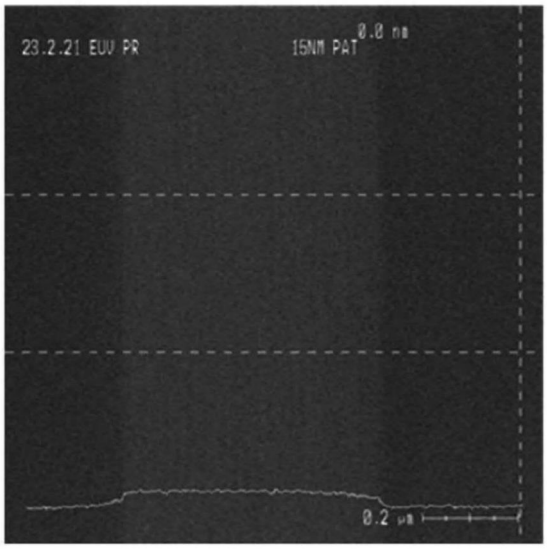

23.2.21 EUV PR
15NM PAT
0.0 nm
0.2 µm

图11G

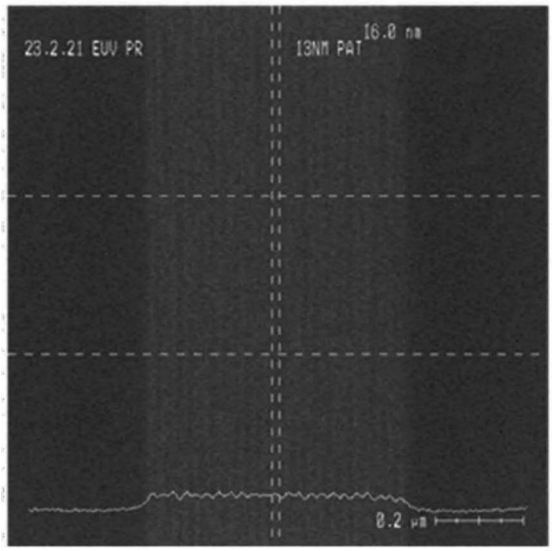

23.2.21 EUV PR
13NM PAT
16.0 nm
0.2 µm

图11H

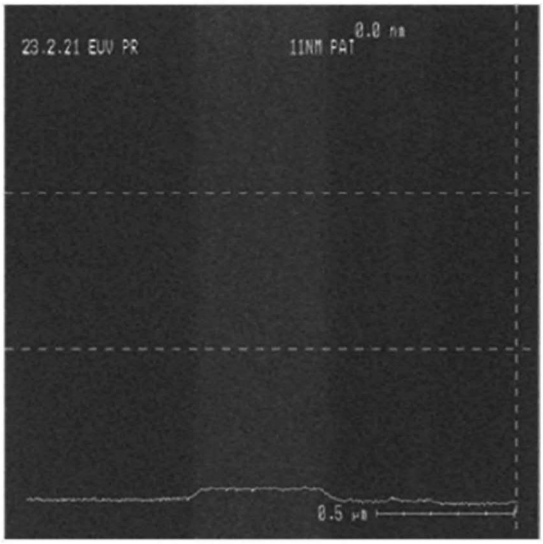

23.2.21 EUV PR
11NM PAT
0.0 nm
0.5 µm

图11I