

化合物、图案化材料、半导体器件、终端和图案化方法

相关申请的交叉引用

本申请要求在 2021 年 10 月 31 日提交中国专利局、申请号为 202111281644.9、申请名称为“化合物、图案化材料、半导体器件、终端和图案化方法”的中国专利的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及一种有机混金属氧簇化合物、包括该有机混金属氧簇化合物的图案化材料、应用该图案化材料的半导体器件、终端、以及一种基底表面图案化方法。

背景技术

随着集成电路行业的快速发展，尤其是针对单位面积内芯片计算力提高，即对应芯片的关键尺寸越来越小，离不开图案化技术的发展。图案化工艺，通常包括以下步骤：以既定的图案为模板，透过模板照射基材表面涂覆的膜层，以使膜层形成具有被照射区域和具有未被照射区域的被照射结构；以及选择性地溶解清洗被照射结构/未被照射的结构之一，所残留的材料形成的图案与模板上的图案相同，残留的图案化材料可在刻蚀步骤上具有抗刻蚀性，选择性的保护基材不被刻蚀或被缓慢刻蚀，进而形成图形向基材转移，在基材上如硅片上形成图案，该图案来自于最初选择性曝光的图案。

在先进的应用短波长（15nm 以下）的射线实现图形化的过程中，由于图案化技术光源传输效率低，要求图案化材料敏感性高，通常曝光能量要在 30mJ/cm² 以内。当前所存在的几种图案化材料体系包括有机高分子型、有机硅型等。其中有机高分子型材料体系为传统图案化材料，在应用 15nm 以下短波长前，均采用有机高分子材料体系，但当图案化光源波长降低到 15nm 以下后，所形成图形分辨率要求提升。有机硅材料体系，分辨率高，分子尺寸小，但硅对 15nm 以下光源敏感性低，所需曝光能量极高。

发明内容

本申请实施例第一方面提供了一种有机混金属氧簇化合物，化学通式为：



其中，M1 选自 Ti、Zr、Hf 中的至少一种，

M2 选自 Bi、Te、Sn、Pt、Ag、Au 中的至少一种，

M3 选自 Fe、Ni、Co、Cu 中的至少一种，

L1、L2、L3 分别选自能与金属配位且含有 O、S、Se、N、P 中的至少一种作为配位原子的有机配体，

a、b、g、x、y、z 均为 ≥ 1 的自然数；c 为 ≥ 0 的自然数。

本申请中，在波长为 1~15nm 的 Soft X-ray 曝光下，所述有机混金属氧簇化合物具有高敏感性且可精细化调节；所述有机混金属氧簇化合物含有金属和有机配体，可通过调节不同金属的种类以及比例和/或在有机配体中可以引入光敏感性官能团，可增强图案化材料的光敏感性、改善线边缘粗糙度以及提高分辨率达到 10nm~40nm。

本申请实施方式中， $2 \leq a+b+c \leq 60$ 。

本申请实施方式中， $g+x+y+z \leq 8(a+b+c)$ 。

根据原子配位数得到 $g+x+y+z \leq 8(a+b+c)$ 。

本申请实施方式中， $5 \geq b/(a+c) \geq 0.1$ 。

本申请实施方式中，a、b、c 的比值为 5: 9: 1。

本申请实施方式中，M1 为 Ti，M2 为 Bi，M3 为 Co 和 Ni 中的至少一种。

本申请实施方式中，L1、L2、L3 中的至少一个含有功能基团，所述功能基团选自羧酸类、醇类、酚类、腈类、炔类、醇胺类、吡啶类、吡唑类、咪唑类、哌嗪类、吡嗪类中的至少一种。

通过有机配体 L1、L2、L3 中引入所述功能性基团，对所述有机混金属氧簇化合物的溶解度等性质进行调节，从而影响含有所述有机混金属氧簇化合物的膜层的厚度、膜层粗糙度、分辨率、膜层粘附性以及抗蚀性。

本申请实施方式中，L1、L2、L3 中的至少一个含有辐射敏感性官能团，所述辐射敏感性官能团包括双键、叁键、环氧丙烷中的至少一种。

所述辐射敏感性官能团可进一步增强所述有机混金属氧簇化合物的光敏感性、改善线边缘粗糙度以及提高分辨率。

本申请实施方式中，L1、L2 中一个或多个共存于同一有机配体中。

本申请实施方式中，所述有机混金属氧簇化合物中的至少部分金属离子被辐射敏感性元素替代；所述辐射敏感性元素包含 Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Ga、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi、Po 中的至少一种；且替代的辐射敏感性元素不同于所述有机混金属氧簇化合物原来具有的金属元素。

辐射敏感性元素替代所述有机混金属氧簇化合物的金属元素，可增强所述有机混金属氧簇化合物的光敏感性。

本申请实施例第二方面提供了一种图案化材料，包括有机混金属氧簇化合物，所述有机混金属氧簇化合物的化学通式为： $(M1)_a(M2)_b(M3)_cO_g(L1)_x(L2)_y(L3)_z$ ；

其中，M1 选自 Ti、Zr、Hf 中的至少一种，

M2 选自 Bi、Te、Sn、Pt、Ag、Au 中的至少一种，

M3 选自 Fe、Ni、Co、Cu 中的至少一种，

L1、L2、L3 分别选自与金属直接配位且含有 O、S、Se、N、P 中的至少一种作为配位原子的有机配体，

a、b、g、x、y、z 均为 ≥ 1 的自然数；c 为 ≥ 0 的自然数。

以所述有机混金属氧簇化合物为主体材料的图案化材料，可使所述图案化材料同时满足高敏感性、高抗刻蚀性、高分辨率、低脱气性（曝光过程释放气体较少）、小分子尺寸、可利用混合金属精细化调整材料的性能。

本申请实施方式中， $2 \leq a+b+c \leq 60$ ， $g+x+y+z \leq 8(a+b+c)$ ， $5 \geq b/(a+c) \geq 0.1$ 。

本申请实施方式中，a、b、c 的比值为 5: 9: 1，M1 为 Ti，M2 为 Bi，M3 为 Co 和 Ni 中的至少一种。

本申请实施方式中，L1、L2、L3 中的至少一个含有功能基团，所述功能基团选自羧酸类、

醇类、酚类、腈类、炔类、醇胺类、吡啶类、吡唑类、咪唑类、哌嗪类、吡嗪类中的至少一种。

本申请实施方式中，L1、L2、L3 中的至少一个含有辐射敏感性官能团，所述辐射敏感性官能团包括双键、叁键、环氧丙烷中的至少一种。

本申请实施方式中，L1、L2 中一个或多个共存于同一有机配体中。

本申请实施方式中，所述有机混金属氧簇化合物中的至少部分金属离子被辐射敏感性元素替代；所述辐射敏感性元素包含 Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Ga、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi、Po 中的至少一种；且替代的辐射敏感性元素不同于所述有机混金属氧簇化合物原来具有的金属元素。

本申请实施例第三方面提供了一种半导体器件，包括：

基底；

功能层，位于所述基底的一表面上，所述功能层包括本申请实施例第二方面所述的图案化材料。

所述功能层的图案的分辨率较高，图案边沿的粗糙度低。

本申请实施例第四方面一种终端，包括壳体以及收容于所述壳体内的半导体器件，所述半导体器件包括本申请实施例第三方面所述的半导体器件。

本申请实施例第五方面提供了一种基底表面图案化方法，包括：

提供一基底；

在所述基底的一表面上形成图案化材料层，所述图案化材料层包括有机混金属氧簇化合物，所述有机混金属氧簇化合物的化学通式为： $(M1)_a(M2)_b(M3)_cO_g(L1)_x(L2)_y(L3)_z$ ，其中，M1 选自 Ti、Zr、Hf 中的至少一种，M2 选自 Bi、Te、Sn、Pt、Ag、Au 中的至少一种，M3 选自 Fe、Ni、Co、Cu 中的至少一种，L1、L2、L3 分别选自与金属直接配位且含有 O、S、Se、N、P 中的至少一种作为配位原子的有机配体，a、b、g、x、y、z 均为 ≥ 1 的自然数；c 为 ≥ 0 的自然数。

对所述图案化材料层进行局部曝光；

采用显影液去除所述图案化材料层的部分。

本申请的基底表面图案化方法，可获得高分辨率、低边沿粗糙度的图案化的图案化材料层；从而利于应用该半导体器件的加工。

本申请实施方式中，所述有机混金属氧簇化合物的化学通式中， $2 \leq a+b+c \leq 60$ ， $g+x+y+z \leq 8(a+b+c)$ ， $5 \geq b/(a+c) \geq 0.1$ 。

本申请实施方式中，所述有机混金属氧簇化合物的化学通式中，L1、L2、L3 中的至少一个含有功能基团，所述功能基团选自羧酸类、醇类、酚类、腈类、炔类、醇胺类、吡啶类、吡唑类、咪唑类、哌嗪类、吡嗪类中的至少一种。

本申请实施方式中，L1、L2、L3 中的至少一个含有辐射敏感性官能团，所述辐射敏感性官能团包括双键、叁键、环氧丙烷中的至少一种。

本申请实施方式中，所述有机混金属氧簇化合物中的至少部分金属离子被辐射敏感性元素替代；所述辐射敏感性元素包含 Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Ga、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、

Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi、Po 中的至少一种；且替代的辐射敏感性元素不同于所述有机混金属氧簇化合物原来具有的金属元素。

本申请实施方式中，所述有机混金属氧簇化合物的化学通式中，a、b、c 的比值为 5：9：1，M1 为 Ti，M2 为 Bi，M3 为 Co 和 Ni 中的至少一种。

本申请实施方式中，对所述图案化材料层进行局部曝光的步骤采用 1~15nm 波长范围内的软 X 光的任意单一波长射线、或混合波长射线；或者采用电子束；或者极紫外光。

本申请实施方式中，采用软 X 光对所述图案化材料层进行局部曝光的步骤采用掩模板，带有图案信息的软 X 光经所述掩模板到达所述图案化材料层从而局部曝光所述图案化材料层。

本申请实施方式中，所述显影液为异丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、丙二醇甲醚醋酸酯、乳酸乙酯、水中的至少一种。

本申请实施方式中，所述基底表面图案化方法还包括以留在所述基底上的所述图案化材料膜层作为保护层，对所述基底进行刻蚀。

附图说明

- 图 1 是图案化过程的示意图。
- 图 2 是本申请实施例的半导体器件的剖面结构示意图。
- 图 3 是本申请实施例一的有机混金属氧簇化合物的结构示意图。
- 图 4 是本申请实施例一的有机混金属氧簇化合物的红外光谱图。
- 图 5A 和图 5B 是曝光显影后的图案化材料涂层的扫描电子显微镜图。
- 图 6 是本申请实施例二的有机混金属氧簇化合物的结构示意图。
- 图 7 是本申请实施例一的有机混金属氧簇化合物的红外光谱图。
- 图 8A 和图 8B 是曝光显影后的图案化材料涂层的扫描电子显微镜图。

主要元件符号说明

半导体器件	100
基底	10
图案化材料膜层	20
功能层	30

具体实施方式

下面结合本申请实施例中的附图对本申请实施例进行描述。

在图案化过程中，使用波长为 1~15nm 的软 X 光（Soft X-ray）曝光光源或电子束刻蚀可形成高精度的图案。如图 1 所示，图案化过程包括：（1）在基底 10 上形成图案化材料膜层 20；（2）选择性地曝光所述图案化材料膜层 20；（3）对曝光后的图案化材料膜层 20 进行显影，以除去局部的图案化材料膜层 20；（4）以留下的图案化材料膜层 20 作为保护层，对所述基底 10 进行蚀刻。

其中，步骤（1）在基底上形成图案化材料膜层包括：将图案化材料与合适的溶剂混合形成一定浓度的溶液，溶液浓度可根据膜厚需求进行调节，通常溶液浓度越高对应膜层越厚，按照基底的大小，取一定量体积的溶液经旋涂涂布在基底上，其中基底可为硅晶圆、被

其他涂层覆盖的硅晶圆上或任何其他以硅晶圆为最终基底的涂层上,形成厚度小于 100 nm 的图案化材料膜层。在选择性曝光前通常经烘烤除去残留在膜层中的溶剂。

步骤(2)选择性曝光的过程中可使用掩模板(图未示)。经波长为 1~15nm 的 Soft X-ray 范围内任意单一波长射线、或混合波长射线经掩模板选择性照射图案化材料膜层上,以将掩模板上的图案转移到图案化材料膜层上。图案化材料经选择性照射后,被照射部分的化学性质发生变化,溶解性发生改变。

步骤(3)采用显影液(可选自有机溶液、无机溶液、纯溶剂、混合溶剂、含添加剂的溶剂等)对被照射过的图案化材料进行清洗,清洗时间为 10s~300s,可为单步清洗或多步清洗。当图案化材料称为正性图案化材料,经清洗后图案化材料层被照射部分被洗掉,形成正性图案;当图案化材料称为负性图案化材料,经清洗后图案化材料层被照射的部分未被洗掉,形成负性图案。

步骤(4)中图案化材料所形成的图案在刻蚀步骤中对基底选择性保护作用,经一定条件的刻蚀,图案化材料以及未被保护的基底被刻蚀,但被图案化材料保护处刻蚀速度慢于未被保护处,最终在基底上形成图案。

在以上图案化过程中,使用波长为 1~15nm 的 Soft X-ray 曝光或无掩膜电子束曝光,在该条件下,要求所得图案的分辨率高,图案边沿粗糙度低,所消耗曝光能量低。然而,当前的图案化材料不能满足。

因此,本申请提供一种图案化材料,可应用于短波长(15nm 以下)的 Soft X-ray 或电子束曝光实现图形化的过程中,对短波长(15nm 以下)的 Soft X-ray 敏感性高,可使图案的分辨率较高,并改善图案的边缘粗糙度。

所述图案化材料包括一种有机混金属氧簇化合物。所述图案化材料除了包括所述有机混金属氧簇化合物,还可包括添加剂,例如稳定剂、分散剂、溶剂等。

所述有机混金属氧簇化合物的化学通式为: $(M1)_a(M2)_b(M3)_cO_g(L1)_x(L2)_y(L3)_z$;

其中 M1 选自高反应活性金属/高分辨率的金属 Ti、Zr、Hf 中的至少一种; M2 选自高敏感性金属 Bi、Te、Sn、Pt、Ag、Au 中的至少一种; M3 选自桥接金属 Fe、Ni、Co、Cu 中的至少一种; L1、L2、L3 分别选自与金属直接配位且含有但不限于 O、S、Se、N 或 P 等作为配位原子的有机配体; a、b、g、x、y、z 均为 ≥ 1 的自然数; c 为 ≥ 0 的自然数。

一些实施例中,当 $c=0$ 时,代表所述有机混金属氧簇化合物只包含 M1 和 M2 两种金属。

一些实施例中, $2 \leq a+b+c \leq 60$ 。

一些实施例中, $g+x+y+z \leq 8(a+b+c)$ 。依据原子配位数得到 $g+x+y+z \leq 8(a+b+c)$ 。

一些实施例中, $5 \geq b/(a+c) \geq 0.1$ 。

一实施例中, M1、M2、M3 三者的摩尔比为 5: 9: 1, 即 a、b、c 的比值为 5: 9: 1, 且 M1 为 Ti, M2 为 Bi, M3 为 Co 和 Ni 中的至少一种。

一些实施例中, L1、L2 可为相互独立的有机配体。另外一些实施例中, L1、L2 中一个或多个(由于有机配体 L1 和 L2 可能有多)共存于同一有机配体,例如 L1、L2 共存于水杨酸配体中,此时 L1 可为醇类有机配体,而 L2 可为羧酸类有机配体。

一些实施例中,所述有机混金属氧簇化合物中的至少部分金属离子可以被辐射敏感性元素替代,以增强所述有机混金属氧簇化合物的光敏感性。辐射敏感性元素包含 Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Ga、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、

Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi、Po 中的至少一种。其中，由于所述有机混金属氧簇化合物的 M1、M2、M3 本身可能含有上述的辐射敏感性元素 Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Sn、Te、Hf、Pt、Au、Bi 中的至少一种，因此替代其的辐射敏感性元素不同于本申请的所述有机混金属氧簇化合物原来具有的金属元素。即，比如所述有机混金属氧簇化合物本身含有金属 Ti，则替代的辐射敏感性元素不选用 Ti。

一些实施例中，L1、L2、L3 中的至少一个可引入辐射敏感性官能团，从而进一步增强所述有机混金属氧簇化合物的光敏感性、改善线边缘粗糙度以及提高分辨率。辐射敏感性官能团包括双键、叁键、环氧丙烷中的至少一种。

一些实施例中，可在有机配体 L1、L2、L3 中的至少一个可引入功能基团，如所述功能基团可为另接入的羧酸类、醇类、酚类、腈类、炔类、醇胺类、吡啶类、吡唑类、咪唑类、哌嗪类、吡嗪类等基团中的至少一种，从而对所述有机混金属氧簇化合物的溶解度等性质进行调节，从而影响膜层的厚度、膜层粗糙度、分辨率、膜层粘附性以及抗蚀性。

可以理解的，有机配体的配位原子与金属离子的比例可以调节，以改善所述有机混金属氧簇化合物的敏感度、线边缘粗糙度以及分辨率。

本申请中，所述有机混金属氧簇化合物含有金属和有机配体，通过调节不同金属的种类以及比例和/或在有机配体中可以引入光敏感性官能团，从而进一步增强图案化材料的光敏感性、改善线边缘粗糙度以及提高分辨率。

本申请中，在波长为 1~15nm 的 Soft X-ray 曝光下，所述有机混金属氧簇化合物具有高敏感性且可精细化调节，以所述有机混金属氧簇化合物为主体材料制成的图案化材料，可以解决图案化材料需同时满足高敏感性、高抗刻蚀性、高分辨率、低脱气性（曝光过程释放气体较少）、小分子尺寸、可利用混合金属精细化调整材料性能的问题。

本申请中，采用上述的图案化材料进行图案化方法包括如下步骤。

(a) 基底表面处理

亲水性处理：在 Piranha 溶液（H₂O：30%氨水：30% H₂O₂ = 5:1:1）中清洗 15~20mins，然后去离子水洗，再用异丙醇洗，使用前用气枪吹干基底表面的液体。

疏水性处理：使用上述亲水性处理过的基底，利用蒸镀或者旋涂的方式将六甲基二硅氮烷（Hexamethyldisilazane, HMDS）均匀覆盖在上述基底表面。

抗反射层处理：添加底层抗反射层，或底层旋涂硅化合物层或旋涂碳化合物层。

(b) 溶液制备

将上述制得的有机混金属氧簇化合物（白色粉末）溶于溶剂中配置成澄清溶液，如有明显不溶现象，则重新选择溶剂，进行溶解至澄清溶液，然后过滤溶液，得到图案化材料配方混合物。所述溶剂包括但不限于 N,N-二甲基甲酰胺、乳酸乙酯、丙二醇甲醚醋酸酯、异丙醇、甲苯、二氯甲烷等。所述有机混金属氧簇化合物在溶剂中的浓度约 5~30mg/mL。

(c) 膜层制备

根据基底大小，取用适量图案化材料配方混合物进行旋涂，例如 4 英寸硅片通常取用 1~5mL 图案化材料配方混合物进行旋涂，得到 5nm~200nm 之间厚度均匀的图案化材料膜层，膜层表面粗糙度低于 2nm。旋涂后可选择性添加烘烤步骤，烘烤温度为 60°C~200°C 之间，时间为 20s~120s 以除去残余溶剂。

(d) 膜层曝光

经电子束、极紫外光、或波长为 1~15nm 的 Soft X-ray 选择性照射图案化材料膜层，被照射部分发生化学反应，溶解性发生变化。采用 Soft X-ray 对所述图案化材料层进行局部曝光的步骤采用掩模板，经所述掩模板带有图案信息的 Soft X-ray 到达所述图案化材料层从而局部曝光所述图案化材料层。

曝光后可选择性添加烘烤步骤，以促进膜层中未完成化学反应进行，烘烤温度在 60°C~200°C 之间，时间在 20s~120s 之间。

(e) 显影过程

显影过程中使用显影液与曝光后的膜层接触，以溶解去除部分的图案化材料膜层。例如，可将膜层浸泡在显影液中。显影液与膜层接触时间一般不超过 10 分钟。

一些实施例中，显影液包含异丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、丙二醇甲醚醋酸酯、乳酸乙酯、水等溶剂或者其组合以及其他的可以使辐射前后的材料有不同溶解速率的溶剂。

一些实施例中，显影液可为：浓度为 0.5%~5% 的四甲基氢氧化铵（TMAH）水溶液，或有机溶剂如酮类，例如环己酮和甲基-2-正戊基酮；醇类例如 3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇和二丙酮醇；醚类例如丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚；酯类例如丙二醇单甲醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯和丙二醇单叔丁醚乙酸酯；和内酯类例如 γ -丁内酯；高沸点醇溶剂如二乙二醇、丙二醇、甘油、1,4-丁二醇或 1,3-丁二醇等以上一种溶剂或多种溶剂混合而成的显影液。

显影液与曝光后的膜层接触显影时间为 10s~120s。显影后可选择型添加水润洗过程，润洗时间为 10s~120s。润洗后可选择性添加烘烤过程，烘烤温度在 60°C~200°C 之间，时间为 20s~120s。

(f) 图案表征

采用电子显微镜或者原子力显微镜对所得图案的进行观察量测，所得图案分辨率在 3nm~100nm 之间，边沿粗糙度在图案分辨率的 2%~30% 之间。

(g) 刻蚀过程（选择性）

以所述图案化材料膜层作为保护层对所述基底进行刻蚀，可经氧离子等刻蚀条件或离子注入过程，将图案转移至基底上。

可以理解的，所述步骤(a)为选择性进行。一些实施例中，步骤(a)也可省略去除，或者进行步骤(a)的亲水性处理或者疏水性处理中的一种。

可以理解的，所述步骤(g)为选择性进行。一些实施例中，步骤(g)也可省略去除。如此，不经过刻蚀，图案化的膜层可作为功能层保留在基底上。

本申请还提供一种电子设备（图未示），包括半导体器件。一些实施例中，所述半导体器件可为集成电路（图未示）的一部分。如图 2 所示，所述半导体器件 100 包括基底 10 和形成在基底 10 上的图案化的功能层 30（例如介电材料层）。所述功能层 30 包括所述有机混金属氧簇化合物。所述功能层 30 的图案的分辨率较高，达到 10nm~40nm，图案边沿的粗糙度低且为分辨率的 10% 以内。

下面通过具体实施例对本申请实施例技术方案进行进一步的说明。

实施例 1

合成有机混金属氧簇化合物: $\text{Ti}_5\text{CoBi}_9\text{O}_9(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_9(\text{C}_2\text{OO})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_8$, 具体的上述分子式可以表述为 $[\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_3]_3@[\text{Ti}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Bi}_9\text{O}_8(\mu_2\text{-O})(\mu_2\text{-C}_2\text{OO})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_8]$, 其中 @ 表示 $[\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_3]_3$ 与中心的 2 个 Ti 原子连接, 其中一个 O 原子以 μ_2 的桥接方式连接 2 个原子, (C_2OO) 基团以 μ_2 的桥接方式连接 2 个原子。

水杨酸铋 0.05mmol, 醋酸钴 0.1mol, 水杨酸 0.1mmol, 钛酸四异丙酯 0.5ml 与乙腈 8mL 混合, 加热至 80°C, 3 天后冷却至室温, 析出的晶体即为所述有机混金属氧簇化合物。

$[\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_3]_3@[\text{Ti}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Bi}_9\text{O}_8(\mu_2\text{-O})(\mu_2\text{-C}_2\text{OO})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_8]$ 的结构示意图如图 3 所示。为了结构更加清晰, 图 3 中部分氧、碳、氮、氢等原子被省略。

有机混金属氧簇化合物的红外光谱图如图 4 所示, 其中位于 400~892 cm^{-1} 位置处的特征峰为金属氧键的伸缩振动区, 说明 Bi-O、Ti-O、Co-O 的存在; 位于 1032~1242 cm^{-1} 位置处的特征峰为 C-O 的伸缩振动区; 位于 1349~1595 cm^{-1} 位置处的特征峰为苯环的骨架振动, 说明苯环的存在; 位于 3000~3500 cm^{-1} 位置处的特征峰为 O-H/N-H 的伸缩振动区, 为 H_2O 峰, 说明有机混金属氧簇化合物中含有微量的水分子。

图案化处理

亲水性处理: 在 Piranha 溶液 (H_2O : 30%氨水: 30% H_2O_2 = 5:1:1) 中清洗 15~20min, 然后去离子水洗, 再用异丙醇洗, 使用前用气枪吹干表面液体; 疏水性处理: 使用上述亲水性处理过的硅片, 利用蒸镀或者旋涂的方式使 HMDS 均匀覆盖在上述硅片表面。

膜层制备: 5~20mg 的有机混金属氧簇化合物溶于 1mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 过滤溶液, 移取适量过滤好的溶液通过旋涂的方式在上述亲水性或者疏水性的硅片表面形成金属有机团簇型图案化材料涂层。

辐射曝光: 使用电子束刻蚀技术 (EBL) 进行图案化材料涂层的曝光。

显影: 使用的显影液组合包含: DMF 与丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA) 的混合物 (体积比例范围 10:1~1:10) 以及异丙醇 (IPA) 与 PGMEA 的混合物 (体积比例范围 10:1~1:10)。显影时间 15~60s。

图形表征: 使用扫描电子显微镜 (SEM) 对上述曝光显影后的图案化材料涂层进行图案表征。

如图 5A 和图 5B 所示, 曝光显影后的图案化材料涂层为沿同一方向延伸的多根线条, 图 5A 中线条的宽度为 100nm, 图 5B 中线条的宽度为 50nm; 曝光显影后的图案化材料涂层的分辨率可以达到 100nm, 甚至 50nm。

本实施例中, 新型的 Ti、Co、Bi 混金属氧簇化合物, 该新型化合物可以作为高性能 15nm 以下波长光源及电子束曝光的图案化材料, 在曝光后可形成高分辨率图案, 且其性能和通过混合金属比例进行精细化调节。

实施例 2

合成有机混金属氧簇化合物: $\text{Ti}_5\text{NiBi}_9\text{O}_9(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_9(\text{C}_2\text{OO})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_8$, 具体的上述分子式可以表述为 $[\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_3]_3@[\text{Ti}_2\text{Ni}^{\text{II}}\text{Bi}_9\text{O}_8(\mu_2\text{-O})(\mu_2\text{-C}_2\text{OO})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_8]$, 其中 @ 表示 $[\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_3]_3$ 与中心的 2 个 Ti 原子连接, 其中一个 O 原子以 μ_2 的桥接方式连接 2 个原子, (C_2OO) 基团以 μ_2 的桥接方式连接 2 个原子。

水杨酸铋 0.05mmol, 醋酸镍 0.1mol, 水杨酸 0.1mmol, 钛酸四异丙酯 0.5ml 与乙腈 8mL 混合, 加热至 80°C 3 天后冷却至室温, 析出的晶体即为所述有机混金属氧簇化合物。

$[\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_3]_3@[\text{Ti}_2\text{Ni}^{\text{II}}\text{Bi}_9\text{O}_8(\mu_2\text{-O})(\mu_2\text{-C}_2\text{OO})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_8]$ 的结构示意图如图 6 所示。为了结构更加清晰，图 6 中部分氧、碳、氮、氢等原子被省略。

有机混金属氧簇化合物的红外光谱图如图 7 所示，其中位于 $400\sim 892\text{cm}^{-1}$ 位置处的特征峰为金属氧键的伸缩振动区，说明 Bi-O、Ti-O、Ni-O 的存在；位于 $1030\sim 1240\text{cm}^{-1}$ 位置处的特征峰为 C-O 的伸缩振动区；位于 $1464\sim 1608\text{cm}^{-1}$ 位置处的特征峰为苯环的骨架振动，说明苯环的存在。

图案化处理

硅片处理：亲水性处理：在 Piranha 溶液（ H_2O ：30%氨水：30% $\text{H}_2\text{O}_2 = 5:1:1$ ）中清洗 15min~20min，然后去离子水洗，再用异丙醇洗，使用前用气枪吹干硅片表面液体。

疏水性处理：使用上述亲水性处理过的硅片，利用蒸镀或者旋涂的方式使 HMDS 均匀覆盖在上述硅片表面。

膜层制备：5~30mg 固体样品溶于 1mL 乳酸乙酯溶剂，过滤溶液，移取适量过滤好的溶液通过旋涂的方式在上述亲水性或者疏水性的硅基底表面形成含有混合金属有机团簇型图案化材料涂层。

辐射曝光：本发明中使用电子束刻蚀技术（EBL）进行图案化材料图层的曝光。

显影：本发明中使用的显影液组合包含：异丙醇。显影时间 15~60s。

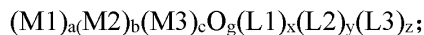
图案表征：使用扫描电子显微镜（SEM）对上述曝光显影后的图层材料进行图案表征。

如图 8A 和图 8B 所示，曝光显影后的图案化材料涂层为沿同一方向延伸的多根线条，图 8A 中线条的宽度为 100nm，图 8B 中线条的宽度为 50nm；曝光显影后的图案化材料涂层的分辨率可以达到 100nm，甚至 50nm。

需要说明的是，以上仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内，可轻易想到变化或替换，都应涵盖在本申请的保护范围之内；在不冲突的情况下，本申请的实施方式及实施方式中的特征可以相互组合。因此，本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

权 利 要 求 书

1. 一种有机混金属氧簇化合物，其特征在于，化学通式为：



其中，M1 选自 Ti、Zr、Hf 中的至少一种，

M2 选自 Bi、Te、Sn、Pt、Ag、Au 中的至少一种，

M3 选自 Fe、Ni、Co、Cu 中的至少一种，

L1、L2、L3 分别选自能与金属配位且含有 O、S、Se、N、P 中的至少一种作为配位原子的有机配体，

a、b、g、x、y、z 均为 ≥ 1 的自然数；c 为 ≥ 0 的自然数。

2. 根据权利要求 1 所述的有机混金属氧簇化合物，其特征在于， $2 \leq a+b+c \leq 60$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机混金属氧簇化合物，其特征在于， $g+x+y+z \leq 8(a+b+c)$ 。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的有机混金属氧簇化合物，其特征在于， $5 \geq b/(a+c) \geq 0.1$ 。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的有机混金属氧簇化合物，其特征在于，a、b、c 的比值为 5: 9: 1。

6. 根据权利要求 5 所述的有机混金属氧簇化合物，其特征在于，M1 为 Ti，M2 为 Bi，M3 为 Co 和 Ni 中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的有机混金属氧簇化合物，其特征在于，L1、L2、L3 中的至少一个含有功能基团，所述功能基团选自羧酸类、醇类、酚类、腈类、炔类、醇胺类、吡啶类、吡唑类、咪唑类、哌嗪类、吡嗪类中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的有机混金属氧簇化合物，其特征在于，L1、L2、L3 中的至少一个含有辐射敏感性官能团，所述辐射敏感性官能团包括双键、叁键、环氧丙烷中的至少一种。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的有机混金属氧簇化合物，其特征在于，L1、L2 中一个或多个共存于同一有机配体中。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的有机混金属氧簇化合物，其特征在于，所述有机混金属氧簇化合物中的至少部分金属离子被辐射敏感性元素替代；所述辐射敏感性元素包含 Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Ga、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi、Po 中的至少一种；且替代的辐射敏感性元素不同于所述有机混金属氧簇化合物原来具有的金属元素。

11. 一种图案化材料，其特征在于，包括有机混金属氧簇化合物，所述有机混金属氧簇化合物的化学通式为： $(M1)_a(M2)_b(M3)_cO_g(L1)_x(L2)_y(L3)_z$ ；

其中，M1 选自 Ti、Zr、Hf 中的至少一种，

M2 选自 Bi、Te、Sn、Pt、Ag、Au 中的至少一种，

M3 选自 Fe、Ni、Co、Cu 中的至少一种，

L1、L2、L3 分别选自与金属直接配位且含有 O、S、Se、N、P 中的至少一种作为配位原子的有机配体，

b 、 b 、 g 、 x 、 y 、 z 均为 ≥ 1 的自然数； c 为 ≥ 0 的自然数。

12. 根据权利要求 11 所述的图案化材料，其特征在于， $2 \leq a+b+c \leq 60$ ， $g+x+y+z \leq 8(a+b+c)$ ， $5 \geq b/(a+c) \geq 0.1$ 。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的图案化材料，其特征在于， a 、 b 、 c 的比值为 5: 9: 1， $M1$ 为 Ti， $M2$ 为 Bi， $M3$ 为 Co 和 Ni 中的至少一种。

14. 根据权利要求 11 至 13 中任一项所述的图案化材料，其特征在于， $L1$ 、 $L2$ 、 $L3$ 中的至少一个含有功能基团，所述功能基团选自羧酸类、醇类、酚类、腈类、炔类、醇胺类、吡啶类、吡唑类、咪唑类、哌嗪类、吡嗪类中的至少一种。

15. 根据权利要求 11 至 14 中任一项所述的图案化材料，其特征在于， $L1$ 、 $L2$ 、 $L3$ 中的至少一个含有辐射敏感性官能团，所述辐射敏感性官能团包括双键、叁键、环氧丙烷中的至少一种。

16. 根据权利要求 11 至 15 中任一项所述的图案化材料，其特征在于， $L1$ 、 $L2$ 中一个或多个共存于同一有机配体中。

17. 根据权利要求 11 至 16 中任一项所述的图案化材料，其特征在于，所述有机混金属氧簇化合物中的至少部分金属离子被辐射敏感性元素替代；所述辐射敏感性元素包含 Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Ga、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi、Po 中的至少一种；且替代的辐射敏感性元素不同于所述有机混金属氧簇化合物原来具有的金属元素。

18. 一种半导体器件，其特征在于，包括：

基底；

功能层，位于所述基底的一表面上，所述功能层包括权利要求 11 至 17 中任一项所述的图案化材料。

19. 一种终端，其特征在于，包括壳体以及收容于所述壳体内的半导体器件，所述半导体器件包括如权利要求 18 所述的半导体器件。

20. 一种基底表面图案化方法，其特征在于，包括：

提供一基底；

在所述基底的一表面上形成图案化材料层，所述图案化材料层包括有机混金属氧簇化合物，所述有机混金属氧簇化合物的化学通式为： $(M1)_a(M2)_b(M3)_cO_g(L1)_x(L2)_y(L3)_z$ ，其中， $M1$ 选自 Ti、Zr、Hf 中的至少一种， $M2$ 选自 Bi、Te、Sn、Pt、Ag、Au 中的至少一种， $M3$ 选自 Fe、Ni、Co、Cu 中的至少一种， $L1$ 、 $L2$ 、 $L3$ 分别选自与金属直接配位且含有 O、S、Se、N、P 中的至少一种作为配位原子的有机配体， a 、 b 、 g 、 x 、 y 、 z 均为 ≥ 1 的自然数； c 为 ≥ 0 的自然数；

对所述图案化材料层进行局部曝光；

采用显影液去除所述图案化材料层的部分。

21. 根据权利要求 20 所述的基底表面图案化方法，其特征在于，所述有机混金属氧簇化合物的化学通式中， $2 \leq a+b+c \leq 60$ ， $g+x+y+z \leq 8(a+b+c)$ ， $5 \geq b/(a+c) \geq 0.1$ 。

22. 根据权利要求 20 或 21 所述的基底表面图案化方法，其特征在于，所述有机混金属氧簇化合物的化学通式中， $L1$ 、 $L2$ 、 $L3$ 中的至少一个含有功能基团，所述功能基团选自羧酸

类、醇类、酚类、腈类、炔类、醇胺类、吡啶类、吡唑类、咪唑类、哌嗪类、吡嗪类中的至少一种。

23. 根据权利要求 20 至 22 中任一项所述的基底表面图案化方法，其特征在于，L1、L2、L3 中的至少一个含有辐射敏感性官能团，所述辐射敏感性官能团包括双键、叁键、环氧丙烷中的至少一种。

24. 根据权利要求 20 至 23 中任一项所述的基底表面图案化方法，其特征在于，所述有机混金属氧簇化合物中的至少部分金属离子被辐射敏感性元素替代；所述辐射敏感性元素包含 Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Ga、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi、Po 中的至少一种；且替代的辐射敏感性元素不同于所述有机混金属氧簇化合物原来具有的金属元素。

25. 根据权利要求 20 至 24 中任一项所述的基底表面图案化方法，其特征在于，所述有机混金属氧簇化合物的化学通式中，a、b、c 的比值为 5: 9: 1，M1 为 Ti，M2 为 Bi，M3 为 Co 和 Ni 中的至少一种。

26. 根据权利要求 20 至 25 中任一项所述的基底表面图案化方法，其特征在于，对所述图案化材料层进行局部曝光的步骤采用 1~15nm 波长范围内的软 X 光的任意单一波长射线、或混合波长射线；或者采用电子束；或者极紫外光。

27. 根据权利要求 26 所述的基底表面图案化方法，其特征在于，采用软 X 光对所述图案化材料层进行局部曝光的步骤采用掩模板，带有图案信息的软 X 光经所述掩模板到达所述图案化材料层从而局部曝光所述图案化材料层。

28. 根据权利要求 20 至 27 中任一项所述的基底表面图案化方法，其特征在于，所述显影液为异丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、丙二醇甲醚醋酸酯、乳酸乙酯、水中的至少一种。

29. 根据权利要求 20 至 28 中任一项所述的基底表面图案化方法，其特征在于，所述基底表面图案化方法还包括以留在所述基底上的所述图案化材料膜层作为保护层，对所述基底进行刻蚀。