

用于极紫外光刻技术的光刻胶材料研究进展

苑景润¹, 张萍萍¹, 石建兵^{1*}, 杨高岭², 蔡政旭¹, 佟 斌¹, 钟海政¹, 董宇平^{1*}

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 北京理工大学光电学院, 北京 100081)

摘要:光刻是芯片制造的核心步骤, 光刻机与光刻胶在光刻过程中是相互依存、缺一不可的。然而, 作为与光刻机同等重要的光刻胶得到的关注较少。一方面是因为鲜有新闻媒体报道光刻胶, 民众看到的大部分是与光刻机相关的内容, 另一方面是因为国内从事光刻胶相关产业研发的公司较少。目前, 国内中低端的印刷电路板用光刻胶已经基本国产化, 而用于芯片制造的半导体用光刻胶几乎完全依赖进口。摆脱国外对芯片制造行业的垄断, 高端光刻胶国产化也势在必行。目前, 最高端的半导体芯片制造使用的是极紫外光源, 使用的也是对应的极紫外光刻胶。本文主要聚焦最新极紫外光刻技术中的光刻胶材料研究现状, 分别从有机材料以及有机无机杂化材料两个方面进行了归纳总结, 希望能为国内新型光刻胶的研发与产业发展提供有意义的参考。

关键词:光刻胶; 极紫外光刻; 集成电路

引言

光刻胶能够在紫外光、电子束等光源的照射下发生溶解度的改变, 进而在显影液中变得可溶或者不溶。根据其光照后性质的变化, 光刻胶主要分为两大类: 不溶于显影液的光刻胶在光源照射下变成可溶的物质, 被称为正性胶; 若是可溶于显影液的光刻胶在照射下变成不可溶的物质, 则称为负性胶。作为光刻过程中的关键材料之一, 光刻胶的质量会直接影响到半导体集成电路以及器件制程精度。从最初的聚乙烯醇肉桂酸酯、环化橡胶-叠氮化合物, 到目前用于 G 线(436 nm)和 I 线(365 nm)的酚醛树脂-重氮萘醌类光刻胶、用于 ArF(248 nm)和 KrF(193 nm)的化学放大类光刻胶, 可以说, 光刻胶的发展促进了集成电路尺寸的不断缩小和半导体性能的持续集成。手机、电脑、照相机等电子产品已经成为人们生活中的必需品, 这些电子产品一直朝着体型“轻、薄、短、小”并且多种功能集成的方向发展, 这就要求其中的芯片体积更小、集成度更高。芯片制造商目前使用的 193 nm 光刻系统已经无法满足 16 和 10 nm 光刻节点的需求, 许多芯片制造商正在寻找其他实现方法。由于极紫外(extreme ultraviolet, EUV)光波长为 10~14 nm, 比目前光刻所用的光源波长都要短, 具有更高的分辨率。目前, 使用 EUV 光进行光刻的技术已被认为是大批量生产 10~16 nm 节点芯片的主要选择, 但 EUV 光刻技术还存在 EUV 光源生产困难且功率不足^[1]、用于 EUV 光刻的掩膜技术不成熟等问题^[2,3]。此外, 光刻光源波长减小虽然能提高分辨率, 但这这就要求光刻胶灵敏度更高、线宽粗糙度(line width roughness, LWR)更低, 以确保掩膜版上的图形精确地转移到硅片上。通常来说, 为了保证显影后图形的高宽比小于 2, EUV 光刻胶旋涂到硅片上的厚度要控制在 50 nm 以下; 为了保证图形边缘光滑, EUV 光刻胶的 LWR 要小于 1.6 nm; 为了保证 EUV 光刻技术具有大规模生产的能力, EUV 光刻胶的曝光剂量要小于 10 mJ·cm⁻²^[4,5]。可以说, 开发用于高分辨率 EUV 光刻技术的新型光刻胶材料是一项重要而又极具挑战性的工作。

本文按照材料体系分类, 整理了可用于 EUV 光刻胶的一系列材料的结构与组成。从可查寻到的文献资料来看, EUV 光刻胶可大致分为两大类: 有机体材料和有机无机杂化材料。其中, 有机光刻胶材料

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.12.002

收稿: 2021-11-26;

作者简介: 苑景润 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向为有机功能材料;

* 通讯联系人: 石建兵 (1978-), 博士, 副教授, 研究方向为有机多功能材料合成及应用。E-mail: bing@bit.edu.cn; 董宇平 (1963-), 教授, 研究方向包括三键聚合新反应与新方法、功能高分子的结构与性能、聚集诱导发光新材料的设计及其应用等领域。E-mail: chdongyp@bit.edu.cn.

成分主要为聚缩醛、聚酯、聚芳基磺酸盐、含不饱和双键的聚合物以及一些小分子化合物；有机无机杂化光刻胶材料主要成分为金属氧簇合物、倍半硅氧烷。本文从这两个方面对可用于 EUV 光刻胶的材料进行了归纳总结，以期对新型 EUV 光刻胶的设计与制备提供一定的参考价值。

1 有机材料

光敏感的有机物在光照的情况下会发生分解或者交联，溶解性质因此发生改变，是最早用于电子工业的光刻胶材料。并且，有机材料形成聚合物后具有优良的成膜性、粘附性以及耐腐蚀性，可以均匀地涂覆在硅片上并能抵抗氢氟酸的腐蚀。因此，目前绝大多数光刻胶中的主要成分为有机聚合物树脂。缩醛类、酯类以及芳基磺酸盐类分解后通常会生成易溶于显影液的羟基官能团，一般用作正性光刻胶；含有不饱和和双键的聚合物通常会发生交联，变得不溶于显影液，一般用作负性光刻胶。

1.1 缩醛类、酯类化合物

缩醛以及酯能够在酸催化下分解，加入光致产酸剂(photoacid generators, PAGs)后就可以用紫外光控制其分解程度，使其在曝光区与非曝光区的溶解度变得不同，进而通过显影形成图像。这类可以酸催化分解的材料通常被用作化学增幅型光刻胶。化学增幅型光刻胶是一类具有化学放大效果、酸催化的链式促发式反应体系。PAGs 作为催化剂或光引发剂在光照下产生大量强酸氢离子，光刻胶树脂在强酸氢离子的催化下脱去保护基团或者分解，变为可溶于碱性溶液的物质。虽然化学增幅型光刻胶是目前广泛应用的有机体系光刻胶，但应用于 EUV 光刻还存在分辨率和灵敏度较低的问题。

传统的光刻胶多为有机物，为了提高其在 EUV 光刻时的分辨率，降低其 LWR，新型 EUV 光刻胶的光降解基团通常沿聚合物主干排列。基于此，日本关西大学的 Kudo 等在 2013 年通过 A_n+B_2 型($n=3, 8, 18, 21$)聚缩醛反应合成了一系列超支化聚缩醛(图 1)，并探究了这些产物是否适用于 EUV 光刻胶材料^[6]。其中，在没有抑制剂的情况下，聚(THPE-*co*-BVOC)和聚(CRA[4]-*co*-BVOC)薄膜在约 $0.25\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的

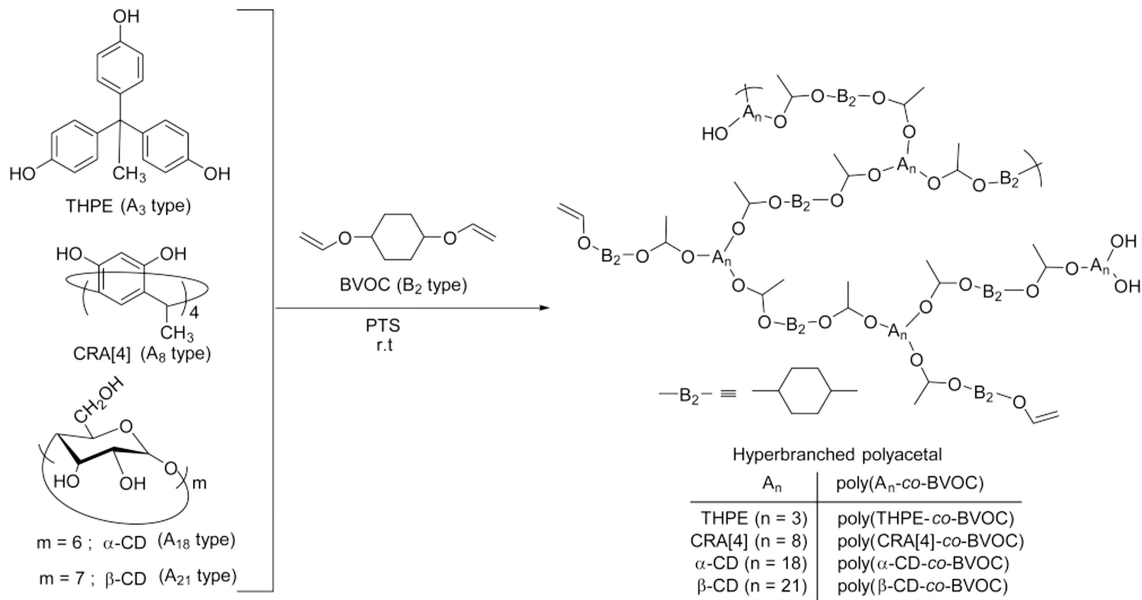


图 1 单体 1,1,1-三(4-羟基苯)乙烷(1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl) ethane, THPE)、间苯二酚杯[4]芳烃(calix[4]resorcinarene, CRA[4])、 α -环糊精(α -cyclodextrin, α -CD)和 β -环糊精(β -cyclodextrin, β -CD)与 1,4-二甲基环己基二乙烯基醚(1,4-bis(4-vinyloxy)cyclohexane, BVOC)通过逐步聚合合成超支化聚缩醛^[6]

Figure 1 Hyperbranched polyacetals synthesized by step polymerization of monomer 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl) ethane (THPE), calix[4]resorcinarene (CRA[4]), α -cyclodextrin (α -CD), and β -cyclodextrin (β -CD) with 1,4-bis(4-vinyloxy)cyclohexane (BVOC)^[6]

暴露剂量下完全溶解在碱性水溶液中;有抑制剂存在时,聚(THPE-*co*-BVOC)和聚(CRA[4]-*co*-BVOC)薄膜在 $1.00 \sim 1.25 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的曝光剂量下也可溶解。结果表明,这两种聚合物具有足够的灵敏度,有望用于 EUV 光刻胶中的聚合物树脂成分。

美国陶氏公司的 Ober 等利用 Suzuki 缩聚法开发出了一种新的酸不稳定聚芳基缩醛聚合物^[7],如图 2 所示,可用做 EUV 或电子束光刻技术的光刻胶。这种聚合物可溶于普通的溶剂,但不溶于显影剂,是一种正性光刻胶。通过对这类聚合物进行结构设计与优化,提高了光刻胶的分辨率、稳定性和耐蚀性,优化后的光刻胶分辨率可以达到 22 nm, LWR 值为 5.7 nm。

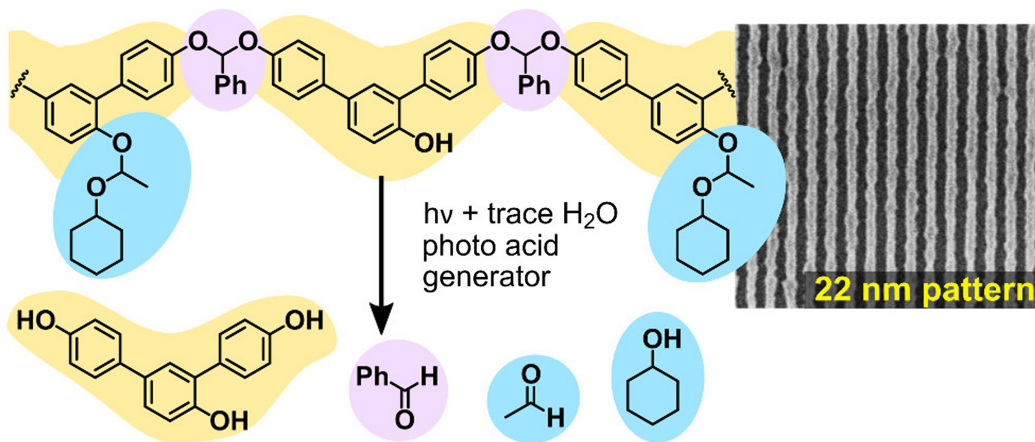


图 2 主链可降解的聚芳基缩醛聚合物^[7] (2019 American Chemical Society 版权许可)

Figure 2 Polyaryl acetal polymers with degradable main chains (Reprinted with permission from Ref. [7];

Copyright 2019 American Chemical Society)

昆士兰大学的 Yu 等通过改变重复单元的化学结构制备了一系列高性能聚碳酸酯^[8]。如图 3 所示,在对聚合物辐照区域进行选择显影后,可刻蚀出小至 28.6 nm 的特征尺寸。作者比较了各种官能团对高能辐射的敏感性,并建立了对其敏感性进行预测的模型。模型的预测结果表明叔代聚碳酸酯比目前常用的聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)更敏感。因此,作者设计的聚合物具有 EUV 不稳定的叔代碳酸酯官能团,且沿聚合物主干排列以提高灵敏度。作者设计研究的所有聚合物热降解温度均大于 200°C ,克服了 PMMA 耐蚀性差、玻璃化转变温度(T_g)低的缺陷,符合工业上的要求,并且获得 50 nm 特征结构所需的 EUV 光照剂量约为 PMMA 的三分之一。

与传统的聚合物抗蚀剂相比,有机小分子具有明确的分子结构和优异的单分散性能,分子量小且精确,能够有效地提高刻蚀精度,是 EUV 光刻胶良好的候选材料。中国科学院化学研究所的杨国强等设计并制备了一系列含有双酚 A 骨架的新型分子玻璃化合物^[9~11]。这类材料具有不对称的刚性链,呈现出高玻璃化转变温度和优异的热稳定性。其中,使用如图 4 所示的新型分子玻璃化合物 BPA-10 光刻,获得了高分辨率(23.1 nm)、高灵敏度($12.18 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)和低线边缘粗糙度(1.7 nm)的精细图案。

日本神奈川大学的 Kudo 等开发了一种名为 Noria 的分子玻璃^[12,13],如图 5 所示,使用其衍生物 Noria-GOx₈₀ 和 Noria-GOx₁₀₀ COOH₂₃ 光刻得到了具有清晰的线和空间图案,在 EUV 光刻体系中分辨率分别为 45 nm(边缘粗糙度为 8.7 nm)和 50 nm(边缘粗糙度为 4.7 nm)^[14]。研究结果表明,这些 Noria 衍生物有潜力作为负性 EUV 光刻材料。

1.2 芳基磺酸盐

传统上使用的化学增幅型光刻胶依赖于 PAGs 来改变其在显影液中的溶解度,由于存在 PAG 相分离、PAG 聚集、初始 PAG 和光酸分布不均匀以及曝光后烘烤过程中酸迁移等问题^[15],化学增幅型光刻胶往往存在高 LWR、低灵敏度、暴露后不稳定、高分辨率模式下应用以及处理过程复杂等问题。为了克服化学增幅型光刻胶的固有缺陷,新型非化学增幅型光刻胶的开发也在同步发展。与传统的化学增幅型

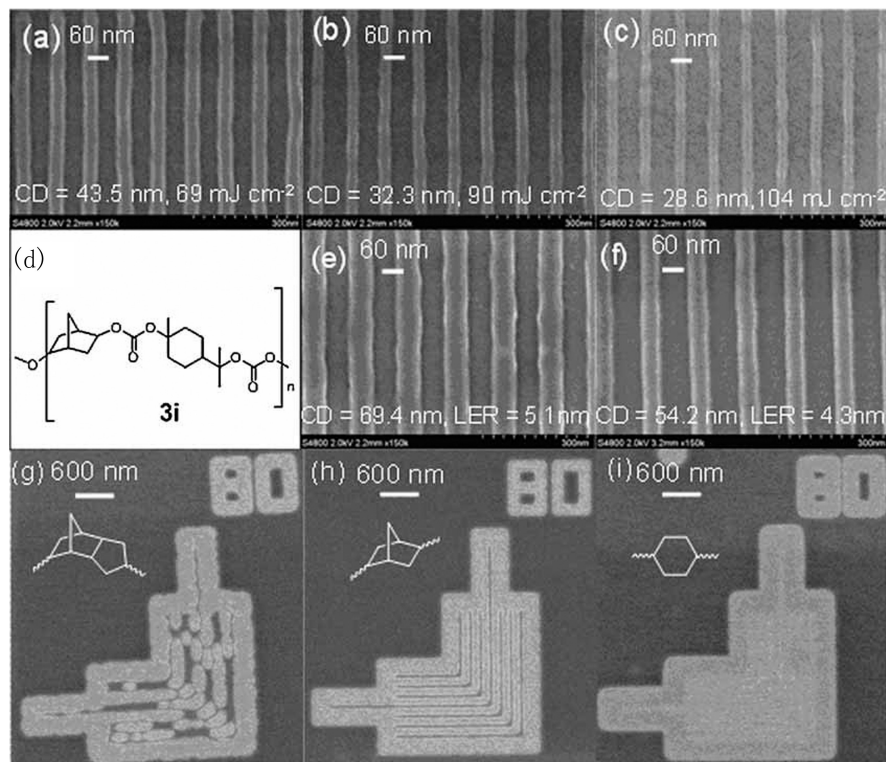


图3 聚合物 3i 在剂量为(a)69,(b)90 和(c)104 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 50 nm 半节距 EUV 曝光模式后的扫描电镜图像, 100%异丙醇显影,无前烘。(d)聚碳酸酯 3i 的结构。使用(e)100%异丙醇显影,无前烘,(f)95%的异丙醇和 5%的 4-甲基-2 戊酮显影, 100 $^{\circ}\text{C}$ 前烘 60 s 两种不同工艺流程的聚合物 3i 在剂量为 48 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 70 nm 半节距 EUV 曝光模式后的扫描电镜图像。(g-i)含有不同单元的聚合物在剂量为 48 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 80 nm 半节距 EUV 曝光模式后的扫描电镜图像,100%异丙醇显影,无前烘^[8] (2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可)

Figure 3 SEM images of polymer 3i at doses of (a) 69, (b) 90 and (c) 104 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ in 50 nm half-pitch EUV mode, developed with 100% isopropyl alcohol, without forebaking. (d) Structure of polycarbonate 3i. SEM images of polymer 3i developed with (e) 100% isopropyl alcohol without forebaking, and (f) 95% isopropyl alcohol and 5% 4-methyl-2 pentanone developed at 100 $^{\circ}\text{C}$ for 60 s at a dose of 48 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ in 70 nm half-pitch EUV exposure mode. (g-i) SEM images of polymers containing different units developed in 100% isopropyl alcohol at a dose of 48 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ in 80 nm half-pitch EUV mode without forebaking (Reprinted with permission from Ref. [8]; Copyright 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

光刻胶不同,这种新型非化学增幅型光刻胶是直接对辐射敏感的材料,在其配方中不需要 PAGs。因此非化学增幅型光刻胶的配方比较简单,通常只包含两种成分:聚合物和溶剂。

北卡罗来纳大学的 Wang 等将具有强吸电子基团的高级阴离子乙烯基单体 PAGs 与一系列新的光刻胶单体进行聚合(图 6),得到了含有 PAGs 的共聚物^[15]。PAGs 聚合物的产酸效率在 54%~81%之间,根据它们的产酸效率,这些新的 PAGs 聚合物是有效的 EUV 光刻胶。

印度曼迪理工学院研究了一系列含有光致产酸基团的聚合物,这种聚合物在用作光刻胶时不需要再额外加入 PAGs。Satyanarayana 等以(4-(甲基丙烯酰氧基)苯基)-二甲基磺酰三氟醋酸酯为骨架材料,分别与甲基丙烯酸甲酯、4-羧基苯乙烯和 N-乙烯基吡唑进行共聚,通过自由基聚合法制备了一系列聚合物(图 7)^[16]。这些聚合物用作 EUV 光刻胶可得到 20 nm 的图像。Reddy 等报道了一种具有光刻性能的聚芳基亚磺酸盐,并且可用于多种模式的微纳米加工^[17]。作者使用的是聚芳基亚磺酸盐类的代表性聚合物聚(甲基(4-(硫代苯)苯基))-三氟甲基磺酸盐(PAS)。以往的研究表明,PAS 在 365 nm 的紫外光照射

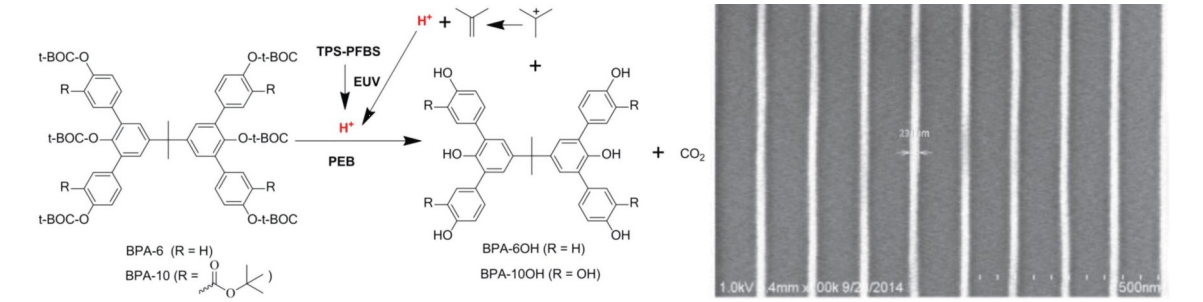


图 4 EUV 照射下酸催化 BPA-6 和 BPA-10 脱保护机理以及 BPA-10 的高分辨率 EUV 曝光显影结果^[10]
(2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可)

Figure 4 Deprotection mechanism of BPA-6 and BPA-10 catalyzed by acid under EUV irradiation and development results of BPA-10 by high resolution EUV exposure (Reprinted with permission from Ref. [10]; Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

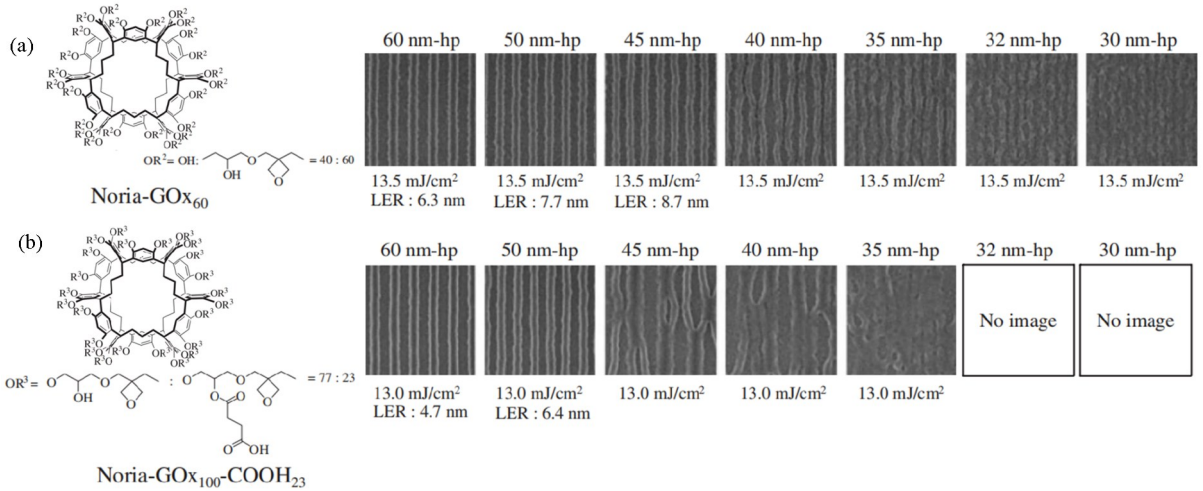


图 5 Noria-GOX₆₀ (a) 和 Noria-GOX₁₀₀ COOH₂₃ (b) 在 EUV 光刻体系中的扫描电镜图像^[13]
Figure 5 SEM images of Noria-GOX₆₀ (a) and Noria-GOX₁₀₀ COOH₂₃ (b) in EUV lithography^[13]

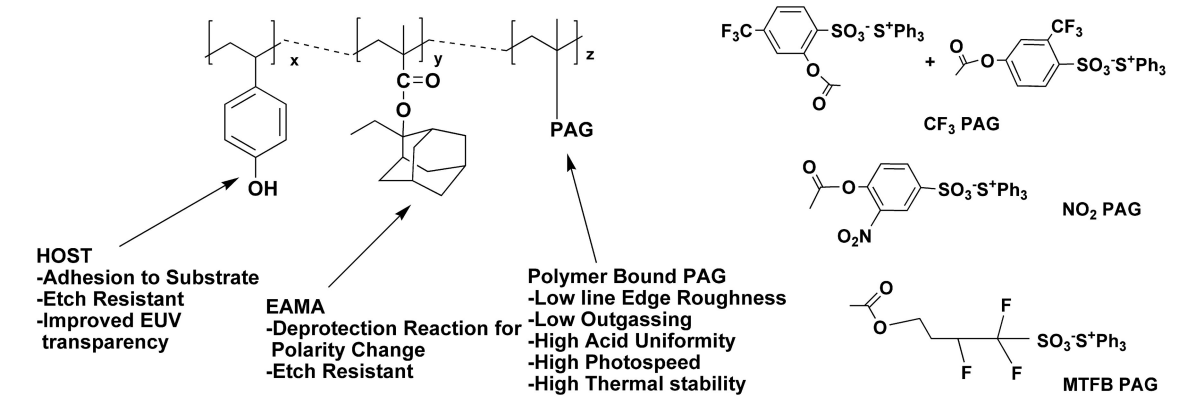


图 6 极紫外光刻用聚合物微结构设计^[15]
Figure 6 Polymer microstructure design for EXTREME ultraviolet lithography^[15]

下,其链发生选择性光解,生成甲基(4-(硫代苯)-苯基)磺胺片段。基于 PAS 的光降解行为,作者探究了其在 i-线光刻($\lambda \sim 365 \text{ nm}$)以及 EUV 光刻($\lambda \sim 13.5 \text{ nm}$)的应用。研究结果表明,PAS 作为非化学增幅

型光刻胶,在 EUV 条件下具有应用于高分辨率(约 20 nm)光刻极好的潜力,能以 1:3 的线/空间比形成 20 nm~5 μm 的特征线(图 8)。

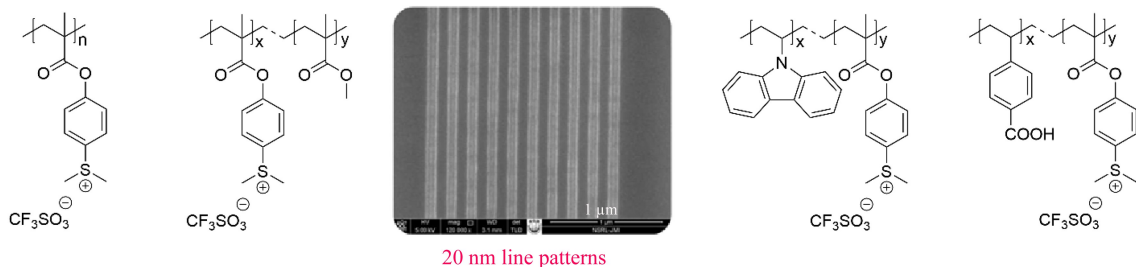


图 7 合成的一系列聚合物结构以及其光刻效果^[16] (2014 American Chemical Society 版权许可)

Figure 7 Synthesis of a series of polymer structures and their photolithographic effects (Reprinted with permission from Ref. [16]; Copyright 2014 American Chemical Society)

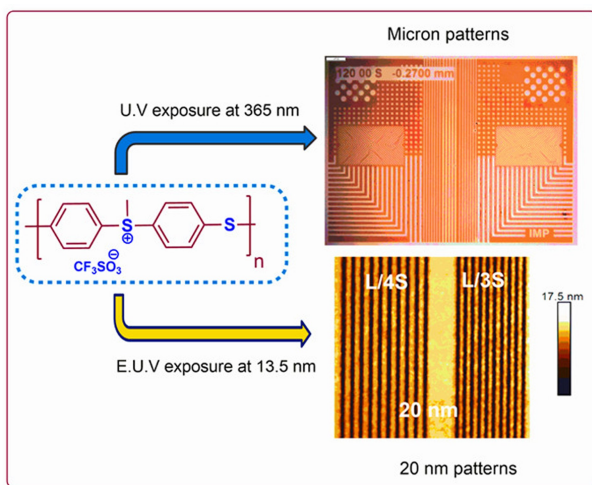


图 8 具有 EUV 光刻性能的聚芳基亚磺酸盐^[17] (2017 American Chemical Society 版权许可)

Figure 8 Polyaryl sulfonates with EUV photolithography properties (Reprinted with permission from Ref. [17]; Copyright 2017 American Chemical Society)

帕维亚大学的 Torti 等合成了 4-甲基苯磺酸全氟苯酯(perfluorophenyl 4-methylbenzenesulfonate, PMBS)和三氟甲磺酸全氟苯酯(perfluorophenyl trifluoromethanesulfonate, PTMS)(图 9),并对其作为 EUV 光刻潜在的 PAGs 进行了研究^[18]。作者以这两种全氟芳基磺酸盐作为引发剂,在 EUV 光照下引发了含环氧基团的硅基有机-无机杂化膜的聚合(图 10)。其中化合物 PTMS 能显著提高材料的聚合效率,其性能明显优于商用 PAGs 二苯磺酰(4-苯基噻吩基)二苯磺酰三氟酸酯(diphenyl sulfonyl (4-phenylthiophenyl) diphenyl sulfonyl trifluoromethanesulfonate ester, DPST)和 4-甲基苯磺酸 4-乙酰苯酯(4-acetylphenyl 4-methylbenzenesulfonate, AMBS)。作者将含有芳基磺酸盐 PMBS (1 mol%)的薄片在极低的 EUV(剂量约为 $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)照射,获得了亚微米分辨率的光刻图案。这种将全氟芳基磺酸盐和杂化有机-无机材料相结合的思路,为开发高性能、低成本的 EUV 光刻胶提供了可行的方法。

为了提高聚合物的 EUV 吸收,解决光刻胶分辨率不足的问题,南大河湾联邦大学的 Belmonte 等向聚合物中引入了金属重原子,合成了(4-(甲基丙烯酰氧基)苯基)二甲基磺酰三氟甲烷磺酸(4-(methacryloyloxy)phenyl) dimethylsulfonium trifluoromethanesulfonate,MAPDST)与乙酰二丁基甲基丙烯酸锡酯(acetyldibutylstannyl methacrylate,ADSM)的共聚物(MAPDST-co-ADSM)(图 11),可用作非化学增幅型光刻胶^[19]。作者经过实验验证后猜测,可能是共聚物中含有高 EUV 吸收的有机 Sn 化合

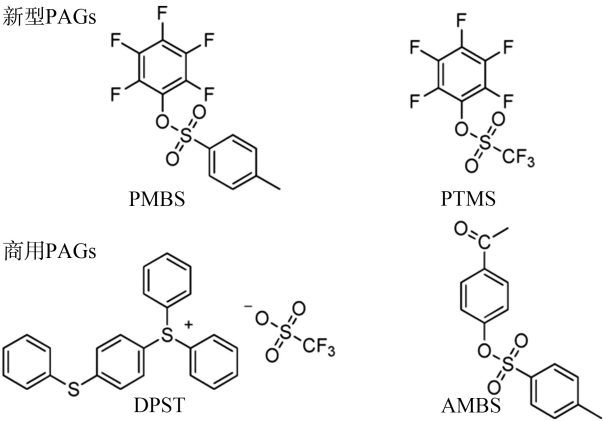


图 9 新型 PAGs 与商用 PAGs 的结构式^[18]

Figure 9 Structural formula of new PAGs and commercial PAGs^[18]

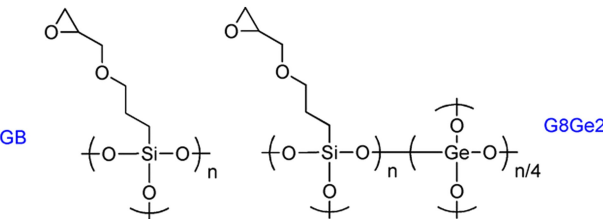


图 10 用于光聚合实验的有机-无机溶胶-凝胶杂化材料^[18]

Figure 10 Organic-inorganic sol-gel hybrid materials for photopolymerization experiments^[18]

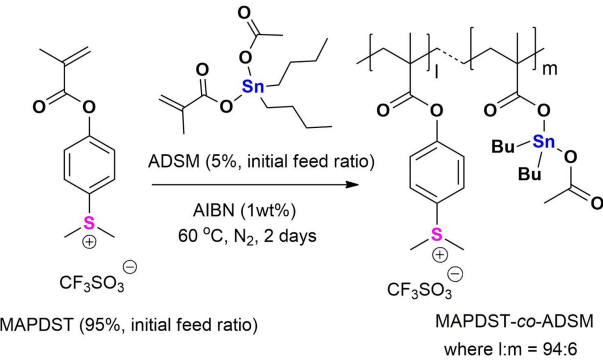


图 11 共聚物 MAPDST-co-ADSM 的合成步骤^[19]

Figure 11 Synthesis steps of copolymer MAPDST-co-ADSM^[19]

物片段,使分辨率得到了提高。之后,作者用这种光刻胶在电子束和氦离子辐照下进行刻蚀,得到了小于 15 nm 节点的光刻分辨率。其中,氦离子束光刻分辨率可达到 12 nm,电子束光刻分辨率可达到 14 nm。

1.3 含不饱和键的聚合物

含有不饱和双键的聚合物能发生交联,进而变得不溶于显影液,是很好的负性光刻胶材料。负性胶通常具有较高的灵敏度,可以解决目前的光刻胶在 EUV 光刻时灵敏低的问题,有望用于 EUV 光刻。

美国康奈尔大学的 Kwarck 等采用开环易位聚合方法合成了降冰片烯基共聚物^[20]。作者合成了含硅降冰片烯,如图 12 所示,并将其与丁腈、羧酸、羟基和酸酐等一系列具有酸敏基团和极性基团的单体共聚,得到了性能适宜的无规共聚物。为了提高聚合物在 EUV 区域的透明度,作者将三甲基硅基与其他极性基团引入了降冰片烯单体中,得到了可作为 EUV 光刻应用的耐刻蚀降冰片烯共聚物。实验表明,这种聚合物在 248 nm 和 EUV 波长上均有良好的光刻性能,可用作下一代光刻胶材料。

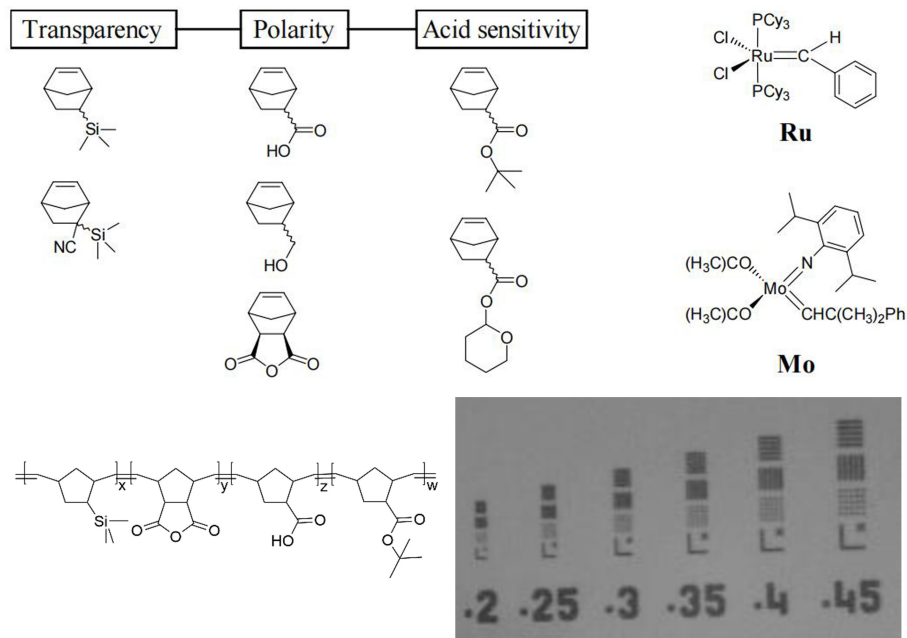


图 12 聚合使用的降冰片烯单体结构、金属催化剂的结构、共聚物结构以及 EUV 曝光后的光学显微图像^[20]

Figure 12 Monomer structure of nornbornene used in polymerization, metal catalyst structure, copolymer structure and optical microscopic image after EUV exposure^[20]

日本大阪大学的 Shirai 设计了 EUV 光刻用负性非化学增幅型光刻胶, 并对其性能进行了研究^[21,22]。如图 13 所示, 作者采用光诱导硫醇/烯自由基反应使聚 4-羟基苯乙烯 (poly(4-hydroxystyrene), PHS) 衍生物的溶解性发生改变。作者将 PHS 的—OH 基团修饰为烯丙基、降冰片或甲基丙烯酸酯, 并研究了这些改性 PHS 在四甲基氢氧化铵 (tetramethylammonium hydroxide, TMAH) 溶液中的溶解性能。PHS 的改性程度对改性后的 PHS 在 TMAH 溶液中的溶解度有很大影响。作者的研究结果表明, 这种光刻胶对 EUV 辐射具有很高的灵敏度性, 在 $5\sim 6\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 剂量的 EUV 照射下就能发生反应, 最终在 $18\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的曝光剂量下, 得到分辨率为 $45\sim 50\text{ nm}$ 的图形。

2 有机无机杂化材料

与用于紫外和深紫外光刻的光子相比, 13.5 nm 的 EUV 光子具有更高的能量 (92 eV)。但是, EUV 光子的吸收是非共振的, 意味着典型的含轻元素的聚合物 EUV 吸收截面很低, 而金属原子对 EUV 光子的吸收要比 C、H 等轻元素好^[23], 能够在更低的 EUV 照射剂量下发生溶解度的改变, 克服 EUV 光源功率不足的缺陷。因此, 有机无机杂化材料能够更好地适应 EUV 光刻。

2.1 有机金属纳米团簇

溶液态的有机金属纳米团簇是一种独特的纳米级前驱体。在 EUV 或 X 射线光子的作用下, 这些有机金属纳米团簇会发生相互作用从而使自身溶解性发生改变, 具有成为光刻胶的潜力。特别是与传统的聚合物或新兴的金属氧化物纳米颗粒材料相比, 纳米团簇的尺寸以及原子组成是可控的, 这在制作高分辨率图案方面时极具优势。

美国奥尔尼巴大学的 Brian 等研究了 $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{X}_2$ 型锡团簇的光解, 并将这些团簇开发成了新型高分辨率的光刻胶^[24]。在 $20\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 EUV 光下曝光后, 薄膜在显影剂中的溶解性降低, 从而显示出负色调光刻胶的特性。使用这些锡簇, 作者刻蚀出了 18 nm 线, 显示了这些材料作为 EUV 光刻胶的高分辨率能力 (图 14)。

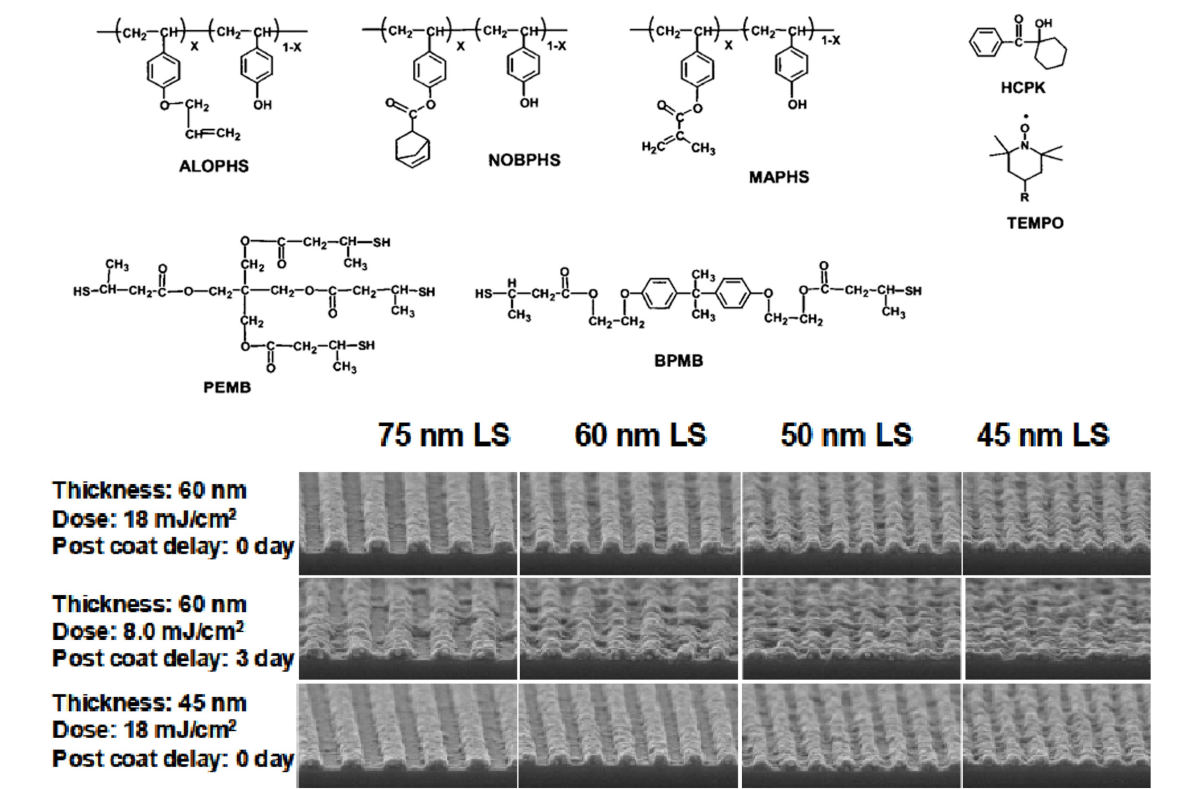


图 13 基于硫醇/烯自由基反应所使用的光刻胶聚合物、硫醇、感光剂的结构,以及 EUV 曝光显影后的 SEM 图像 (所用光刻胶: POPHS ($M_n=8000$, $x=0.26$, $PDI=2.25$)/BPMB(22 wt%)/HCPK(15 wt%)/DTBHQ(5 wt%))^[21]

Figure 13 Structures of photoresist polymers, mercaptan and photosensitizer based on mercaptan/ene radical reaction, and SEM images developed by EUV exposure (photoresist: POPHS ($M_n=8000$, $x=0.26$, $PDI=2.25$)/BPMB (22 wt%)/HCPK (15 wt%)/DTBHQ (5 wt%))^[21]

美国俄勒冈州立大学研究了多种有机锡化合物在 EUV 下的降解性能,并总结了影响其降解的因素。Sharps 等制备了五种有机锡羧酸盐(图 15),测定了它们的一般分子式 $[n-BuSn(O)O_2CR]_6$,用 X 射线分析了其晶体结构,并研究了这些材料自身的结构对 EUV 光刻辐照趋势的影响^[25]。作者发现,堆积和密度的变化趋势以及配体分解和配体解吸等因素会影响无机金属中心的氧化交联效率。因此,在设计具有高分辨率和高灵敏度的光刻胶时应予以考虑。一系列实验表明,分子间作用力越弱,从膜上解吸碎片所需的能量就越少。一个较小、更易挥发的碳基团或支链烃类要比能够发生 π 相互作用的配体更利于无机金属中心交联,使无机金属中心形成氧化物。作者研究甲苯在晶体结构中的存在时发现,某些 R 基团需要溶剂稳定才能结晶。在薄膜中,这可能会影响溶剂的离开能力,导致在最终形成氧化物时,需要更多的能量来去除分子。 $\beta-NaSn_{13}$ 分解的解吸温度较高(423 $^{\circ}C$),表明其具有良好的热稳定性。Nyman 和 Herman 等以核环结构的丁基锡($\beta-NaSn_{13}$)为模型,研究了环境条件对其辐射诱导的化学反应的影响^[26,27]。作者提出, $\beta-NaSn_{13}$ 薄膜的溶解度转变是通过自由基拔氢和自由基-自由基偶联反应发生的。实验结果证明,环境气体可以发挥重要作用,因此可以通过改变气体组分来提高光刻胶的灵敏度。作者发现,氧气环境显著降低了溶解度转变所需的光子剂量,而水、甲醇和氮以及其他环境增加了溶解度转变所需的光子剂量。

美国康奈尔大学的 Xu 等用苯甲酸单官能团配体制备了苯基修饰的 $Zn_2(CO_2)_4$ MBU(Zn-BA),并利用 MOF-derived 方法获得了高纯度的单晶^[28]。他们采用与制备 Zn-BA 相同的条件,合成了 3-甲基苯基

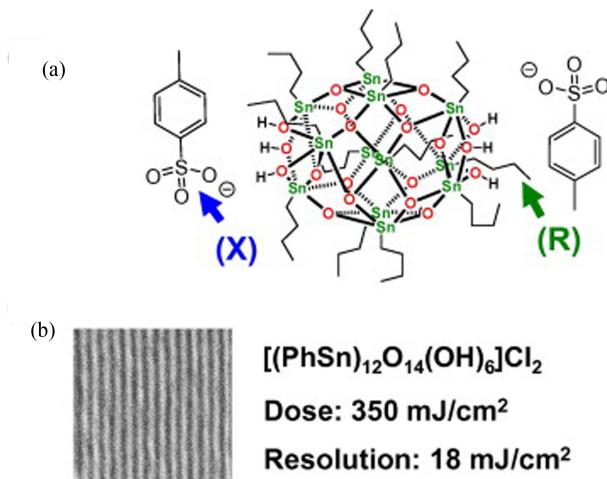


图 14 (a)通过改变反离子(X)和有机配体(R)的键能制成锡团簇;(b)锡团簇的最高分辨率结果,其分辨率可达 18 nm ^[24] (2014 Elsevier B. V. All rights reserved 版权许可)

Figure 14 (a) Tin clusters made by changing the bond energy of the counter-ion (X) and the organic ligand (R); (b) Results of the highest resolution of tin clusters, up to 18 nm (Reprinted with permission from Ref. [24]; Copyright 2014 Elsevier B. V. All rights reserved)

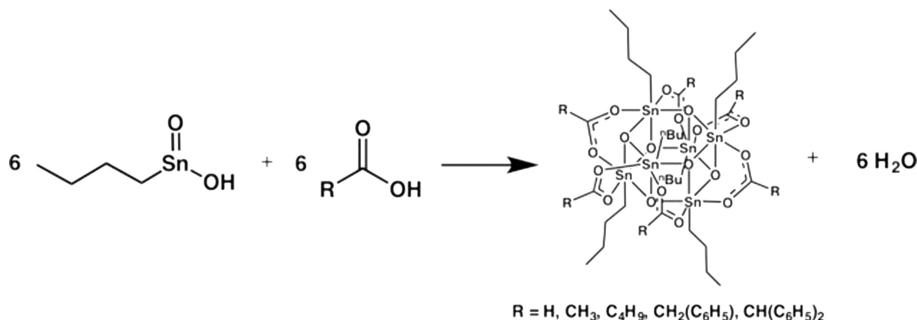


图 15 丁基锡酸与羧酸缩合反应生成锡簇 $[\text{n-BuSn}(\text{O})\text{O}_2\text{CR}]_6$ 的一般反应体系。羧酸 R 基团按空间体积增大的顺序排列,羧基:甲酸酯、乙酸酯、异戊酸酯、苯乙酸酯和二苯乙酸酯^[25]

Figure 15 General reaction system of tin cluster $[\text{n-BuSn}(\text{O})\text{O}_2\text{CR}]_6$ by condensation of butylstannic acid with carboxylic acid. Carboxylic acid R groups are arranged in order of increasing spatial volume, carboxylic acid groups: formate, acetate, isovalerate, phenylacetate, and diphenylacetate^[25]

修饰的 $\text{Zn}_2(\text{CO}_2)_4 \text{ MBU}(\text{Zn-mTA})$ 。在 EUV 照射下,作者用这些单分子大小的锌纳米团簇制造出了宽度为 15 nm 的条纹结构(图 16)。

荷兰纳米光刻高级研究中心开发了许多可用于 EUV 光刻的金属氧簇合物。Wu 等提出了一种制备具有两种羧酸配体的金属氧簇合物的新方法,成功制备出了具有混合配体有机壳层的 Ti 和 Zr 基金属氧簇合物(图 17)^[29]。其中,Ti 八聚体($\text{Ti}_8\text{Piv}_{10}\text{Mc}_6$)中三甲基乙酸盐配体和甲基丙烯酸酯配体的引入使其能够在薄膜中沉积并用作负性光刻胶。这些工作证明了金属氧簇合物材料的加工性能和反应活性可以应用于 EUV 光刻,为未来纳米光刻中 EUV 光刻胶材料的制备提供了一种可能的路径。Thakur 等开发了一种含有 Zn、F 和 O 原子的分子材料^[30]。这种材料具有较高的 EUV 吸收能力,并且由于分子尺寸小,其分辨率也比较高。该材料具有甲基丙烯酸酯和三氟乙酸酯配体组成的混合配体有机壳,对 EUV 具有高灵敏度 and 反应性。这种新型光刻胶具有出色的光刻性能,可在约 $20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下产生 22 nm 的半节距线/空间图案(图 18),新型锌基氧簇能够满足先进 EUV 光刻的要求。

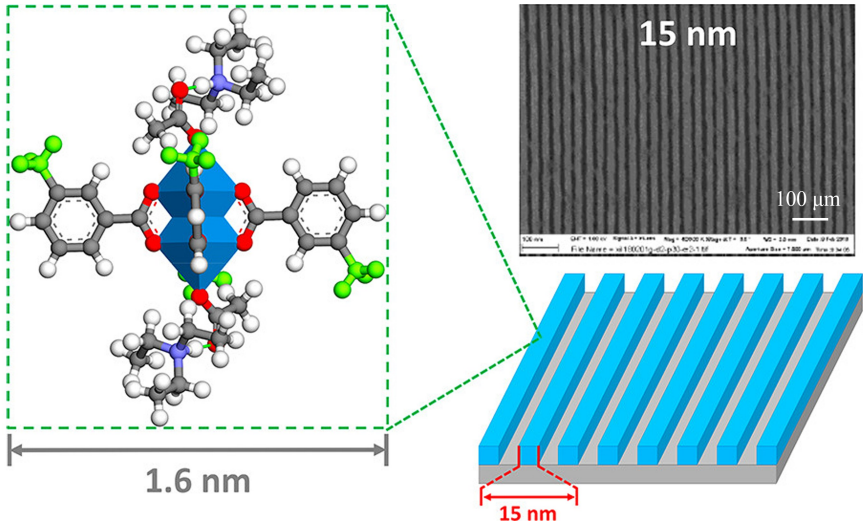


图 16 Zn-mTA 的结构以及采用 EUV 光刻技术制备的 15 nm 线间距密集图形^[28]
(2018 American Chemical Society 版权许可)

Figure 16 Structure of Zn-MTA and 15 nm line spacing dense pattern prepared by EUV lithography (Reprinted with permission from Ref. [28]; Copyright 2018 American Chemical Society)

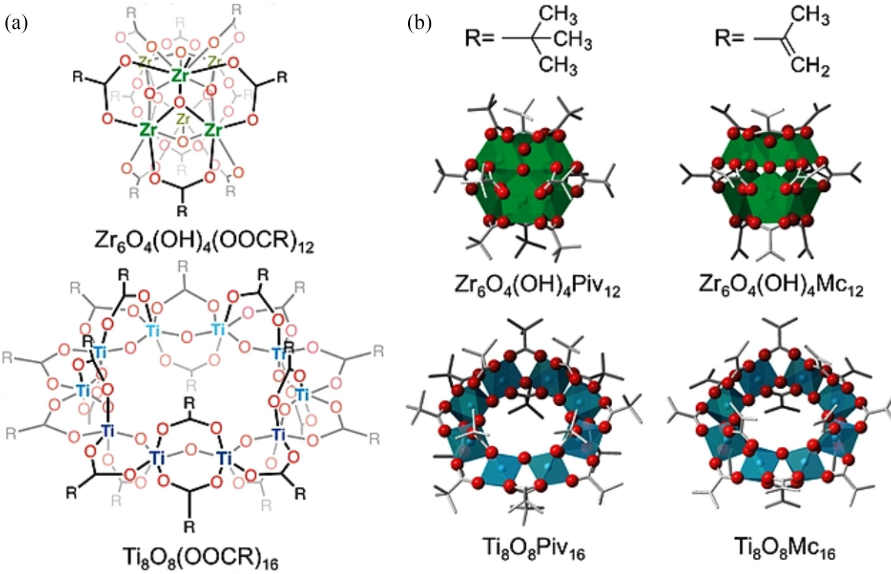


图 17 (a)作者合成的六聚锆基、八聚钛基含羧酸配体氧簇合物的一般分子式;(b)由 X 射线晶体衍射分辨出的团簇分子结构。彩色多面体代表金属的配位几何,红色球体代表氧原子,灰色条代表戊酸酯或甲基丙烯酸酯配体的碳骨架^[29](2019 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可)
Figure 17 (a) The general molecular formula of the carboxylic acid ligand oxygen clusters synthesized by the authors. (b) Cluster molecular structure resolved by X-ray crystal diffraction. Colored polyhedra represent the coordination geometry of metals, red spheres represent oxygen atoms, and gray bars represent the carbon skeleton of valerate or methacrylate ligands (Reprinted with permission from Ref. [29]; Copyright 2019 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

2.2 倍半硅氧烷

倍半硅氧烷(Hydrogen silsesquioxane, HSQ)光刻胶在电子束光刻和干涉光刻中具有高分辨率性能,是潜在 EUV 光刻胶候选材料。比利时鲁汶大学的 Rathore 等研究了 HSQ 在 EUV 下的交联机理

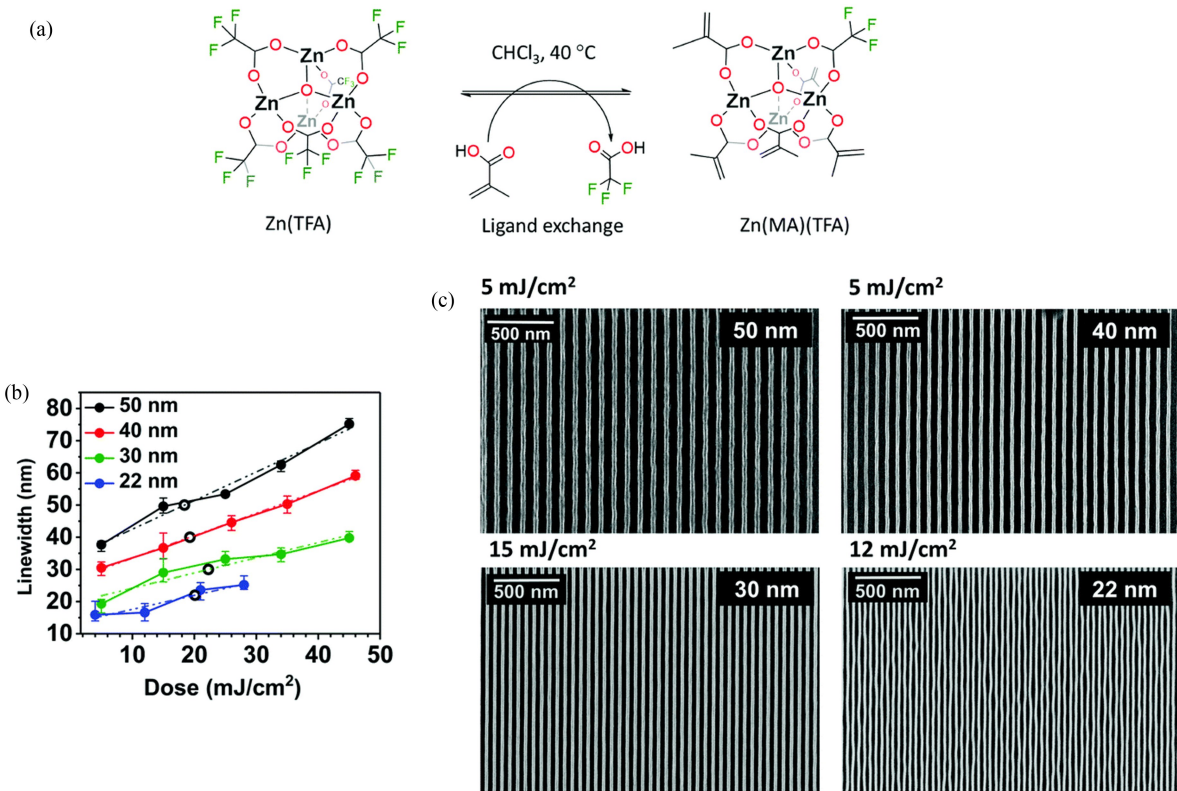


图 18 (a)Zn(MA)(TFA)的合成方案。(b)用扫描电镜(2 kV)测量的不同半间距线/空间图的线宽剂量依赖性,其中灰色空心点表示剂量-尺寸。(c)选择使用 EUV-IL 的图案线/空间特征的 SEM(5 kV)图像^[30]

(2020 The Royal Society Chemistry 版权许可)

Figure 18 (a) Synthesis scheme of Zn(MA)(TFA). (b) Dose-dependence of line width of different half-spaced line/space plots measured by scanning electron microscopy (2 kV), where gray hollow dots represent dose-size. (c) SEM (5 kV) images using euV-IL pattern lines/spatial features were selected (Reprinted with permission from Ref. [30]; Copyright 2020 The Royal Society Chemistry)

(图 19),并通过添加酸性甲醇官能团,进一步改进了 HSQ 光刻胶体系,用 2.38%体积分数的 TMAH 显影剂打印出了 16 和 20 nm 的高密度 L/S 图案,LER 值分别为 6.4 和 4.7 nm(图 19)^[31]。虽然提高 TMAH 显影液的浓度可以获得分辨率更高的图案,但是高浓度的 TMAH 显影液需要超过 100 mJ/cm² 的高 EUV 剂量。因此,基于 HSQ 的光刻胶需要进一步优化,以克服显影剂溶解性和光照剂量间的矛盾,使其更接近 EUV 光刻的高分辨率。

3 结论与展望

EUV 光刻技术实现了 7 nm 的节点,但是,只有荷兰阿斯麦尔一家公司能生产 EUV 光刻机,也只有台积电能用 EUV 光刻机生产 7 nm 节点芯片。在高端光刻领域,我国亟需突破,其中就包括适用于 EUV 光刻的光刻胶开发。目前能同时达到具有高灵敏度、高分辨率、低 LWR 且成本较低、易于工业化生产的 EUV 光刻胶体系还在研究阶段,未量化生产。其中,有机体系光刻胶的应用最为广泛,且具有深厚的研究基础。但是,商品化的光刻胶在 EUV 下吸收较低,加之 EUV 光源较弱,刻蚀出的图形存在很大的缺陷,分辨率和 LWR 达不到要求。因此,开发新型结构的光刻胶是解决 EUV 光刻过程中的必由之路。研究表明,将酸敏感基团引入聚合物主链,能够提高光刻胶的灵敏度。而目前常用的光刻胶聚合物中其酸敏感基团大都连接在侧链上。此外,小分子或寡聚体的体积更小,理论上小分子的 LWR 要比大

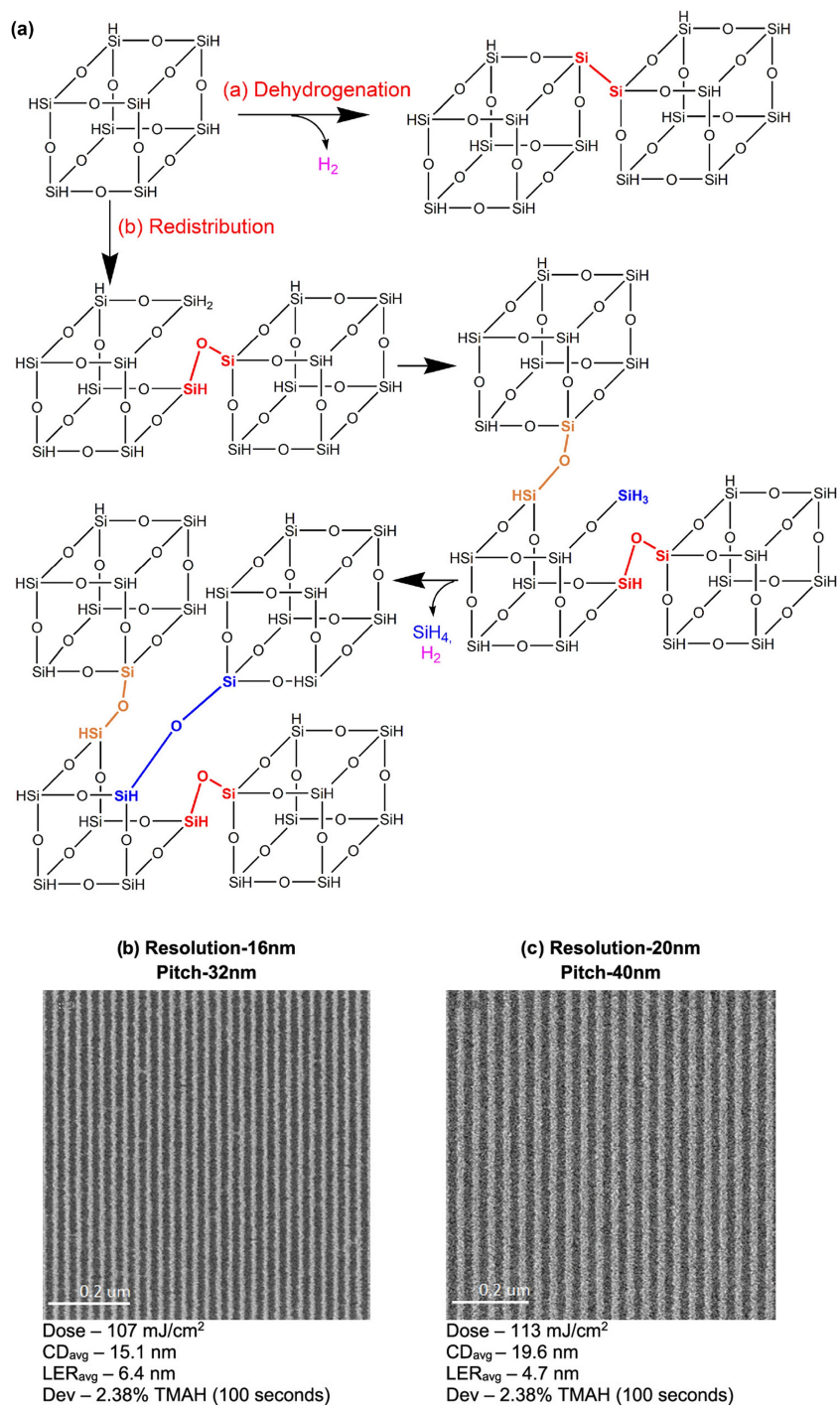


图 19 (a)EUV 诱导 HSQ 笼交联的两个主要途径及(b)16 nm 和(c) 20 nm 密集线空间模式下的扫描电镜图像^[31] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 19 (a) Two main pathways of EUV-induced HSQ cage crosslinking and (b) SEM images in 16 nm and (c) 20 nm dense spatial mode (Reprinted with permission from Ref. [31]; Copyright 2021 American Chemical Society)

分子低。因此,将酸敏感基团引入聚合物主链制备主链可降解的新型聚合物或者开发酸敏感的小分子或寡聚体,是用于 EUV 光刻胶研发的可行方向之一。化学增幅型光刻胶要用到 PAGs,而 EUV 光刻主要

用于 22 nm 及以下节点,PAGs 的扩散就成了一个不容忽视的因素^[32,33]。为了解决 PAGs 的扩散,已有研究将 PAGs 直接连接到聚合物上提高其溶解度,或者开发非化学增幅型光刻胶,这也是 EUV 光刻胶的研究方向之一。将重金属原子引入到聚合物主链或侧链上,可以使得光刻在更低的 EUV 照射下进行,能在一定程度上弥补 EUV 光源较弱的缺陷。有机无机杂化体系在 EUV 光刻时的作用机理与单纯的有机体系完全不同,其中含有的重金属原子能够提高 EUV 光刻胶的灵敏度,可以解决有机体系光刻胶中 EUV 吸收较低的问题。因此,有机无机杂化体系也是未来研究的一个方向。从目前的研究结果来看,还没有一种光刻胶能够同时满足 EUV 刻蚀所要求的分辨率、LWR 以及灵敏度(表 1)。但是,有机小分子和有机金属纳米团簇 EUV 光刻胶的性能与 EUV 刻蚀的要求已经比较接近,具有很好的应用前景。

表 1 已发表科研论文中的 EUV 光刻胶性能汇总

Table 1 Summary of properties of EUV photoresist in published scientific research papers

材料种类	分辨率(nm)	线宽粗糙度(nm)	灵敏度(mJ·cm ⁻²)
缩醛	22	5.7	—
酯类	28.6	—	104
有机小分子	23.1	1.7	12.18
芳基磺酸盐类	20	—	37.7
含不饱和双键的聚合物	45	—	18
有机金属纳米团簇	22	5.7	12
倍半硅氧烷	15.1	6.4	107

EUV 光刻的设想很早就有了,但 EUV 光刻技术存在诸多问题需要解决,使得这项技术发展缓慢,迟迟未能大规模推广。解决 EUV 光刻存在的问题,光刻胶的更新换代势在必行。但是,仅仅是解决光刻胶问题也是不够的,需要不同领域的研究人员进行深入的合作,打破专业领域间的技术保护壁垒,或许能更有效地破除 EUV 光刻技术面临的困境,补上我国高端芯片制造领域的短板。

参考文献：

[1] Bakshi V. SPIE, 2006, 1: 3~31.

[2] Seidel P. AIP Conf Proc, 2003, 683: 371~380.

[3] Zoldesi C, Bal K, Blum B, Bock G, Brouns D, Dhalluin F, Dziomkina N, Espinoza J D A, de Hoogh J, Houweling S, Jansen M, Kamali M, Kempa A, Kox R, de Kruif R, Lima J, Liu Y, Meijer H, Meiling H, van Mil I, Reijnen M, Scaccabarozzi L, Smith D, Verbrugge B, de Winters L, Xiong X, Zimmerman J. Proc SPIE, 2014, 9048: 90481N.

[4] Hoefflinger B. Chips 2020. Berlin: Springer, 2011: 161~174.

[5] 韦亚一. 超大规模集成电路先进光刻理论与应用. 北京: 科学出版社, 2016: 519~525.

[6] Kudo H, Matsubara S, Yamamoto H, Kozawa T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2015, 53: 2343~2350.

[7] Ober M S, Romer D R, Etienne J, Thomas P J, Jain V, Cameron J F, Thackeray J W. Macromolecules, 2019, 52: 886~895.

[8] Yu A, Liu H, Blinco J P, Jack K S, Leeson M, Younkin T R, Whittaker A K, Blakey I. Macromol Rapid Commun, 2010, 31: 1449~1455.

[9] 杨国强, 许箭, 陈力, 王双青, 李沙瑜. 中国专利: 103304385, 2013-09-18.

[10] Peng X, Wang Y, Xu J, Yuan H, Wang L, Zhang T, Guo X, Wang S, Li Y, Yang G. Macromol Mater Eng, 2018, 303: 1700654.

[11] 杨国强, 袁华, 许箭, 彭晓曼, 王亮乾, 王双青. 中国专利: 108147983, 2018-06-12.

[12] Kudo H, Nishikubo T. Polym J, 2009, 41: 569~581.

[13] Seki H, Kato Y, Kudo H, Oizumi H, Itani T, Nishikubo T. Jpn J Appl Phys, 2010, 49: 06GF06.

[14] Kim M, Moon J, Park S, Cho M. Macromolecules, 2020, 53:4748~4763.

[15] Wang M, Yueh W, Gonsalves K E. Macromolecules, 2007, 40:8220~8224.

[16] Satyanarayana V S V, Kessler F, Singh V, Scheffer F R, Weibel D E, Ghosh S, Gonsalves K E. ACS Appl Mater Interfaces,

- 2014, 6: 4223~4232.
- [17] Reddy P G, Pal S P, Kumar P, Pradeep C P, Ghosh S, Sharma S K, Gonsalves K E. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 17~21.
- [18] Torti E, Protti S, Bollanti S, Flora F, Torre A, Brusatin G, Gerardino A, Businaro L, Fagnoni M, Giustina G D, Mezi L. Chem Photo Chem, 2018, 2: 425~432.
- [19] Belmonte G K, Cendron S W, Reddy P G, Moura C A S, Moinuddin M G, Peter J, Sharma S K, Lando G A, Puiatti M, Gonsalves K E, Weibel D E. Appl Surf Sci, 2020, 533: 146553.
- [20] Kwark Y J, Bravo-Vasquez J P, Ober C K, Cao H B, Deng H, Meagley R P. Proc SPIE, 2003, 5039: 1204~1211.
- [21] Shirai M, Maki K, Okamura H, Kaneyama K, Itani T. J Photopolym Sci Technol, 2009, 22: 111~116.
- [22] Shirai M, Maki K, Okamura H, Kaneyama K, Itani T. J Photopolym Sci Technol, 2010, 23: 687~691.
- [23] Fallica R, Haitjema J, Wu L, Castellanos S, Brouwer F, Ekinci Y. SPIE Advanced Lithography, 2017, 43: 101430A.
- [24] Cardineau B, Del Re R, Marnell M, Al-Mashat H, Vockenhuber M, Ekinci Y, Sarma C, Freedman D A, Brainard R L. Microelectron Eng, 2014, 127: 44~50.
- [25] Sharps M C, Marsh D A, Zakharov L N, Hutchison J E, Johnson D W. Cryst Res Technol, 2017, 52: 1700081.
- [26] Frederick R T, Diulus J T, Hutchison D C, Nyman M, Herman G S. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 4514~4522.
- [27] Diulus J T, Frederick R T, Hutchison D C, Lyubinsky I, Addou R, Nyman M, Herman G S. ACS Appl Nano Mater, 2020, 3: 2266~2277.
- [28] Xu H, Sakai K, Kasahara K, Kosma V, Yang K, Herbol H C, Odent J, Clancy P, Giannelis E P, Ober C K. Chem Mater, 2018, 30: 4124~4133.
- [29] Wu L, Liu J, Vockenhuber M, Ekinci Y, Castellanos S. Eur J Inorg Chem, 2019, 38: 4136~4141.
- [30] Thakur N, Bliem R, Mochi I, Vockenhuber M, Ekinci Y, Castellanos S. J Mater Chem C, 2020, 8: 14499~14506.
- [31] Rathore A, Pollentier I, Cipriani M, Singh H, De Simone D, Ingólfsson O, de Gendt S. ACS Appl Polym Mater, 2021, 3: 1964~1972.
- [32] Kang S, Wu W L, Choi K W, de Silva A, Ober C K, Prabhu V M. Macromolecules, 2010, 43: 4275~4286.
- [33] Kim M, Moon J, Choi J, Park S, Lee B, Cho M. Macromolecules, 2018, 51: 6922~6935.

Progress of Photoresist Materials for Extreme Ultraviolet Lithography

YUAN Jing-run¹, ZHANG Ping-ping¹, SHI Jian-bing^{1*}, YANG Gao-ling², CAI Zheng-xu¹,
TONG Bin¹, ZHONG Hai-zheng¹, DONG Yu-ping^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Lithography is the core step of chip manufacturing. The lithography machine and photoresist are interdependent and indispensable in the lithography process. However, photoresist materials have received less attention although they are of the same importance as the lithography machine. On the one hand, there are few news media reports about photoresist materials. And most of what people see is related to the news of lithography machine. On the other hand, there are few domestic famous companies engaged in photoresist related industry research and development. At present, the domestic medium or low-end photoresist for printed circuit board has been basically localized, and the semiconductor photoresist for high-end chip manufacturing almost depends on imports. To overcome the foreign monopoly of chip manufacturing industry, the domestic production of high-end photoresist is imperative, especially the extreme ultraviolet photoresist suitable for high-end chip manufacturing. The most advanced semiconductor chips such as 5 nm and 7 nm were produced by extreme ultraviolet lithography with its corresponding photoresist. This review focuses on the photoresist materials for latest extreme ultraviolet lithography technology, and summarizes the organic photoresist materials and organic-inorganic hybrid photoresist materials. We believed that these references and progress can provide a certain guidance for developing new types of photoresist designed by scientists or engineers, as well as for overcoming the bottleneck of photoresist industry.

Key words: Photoresist; Extreme ultraviolet lithography; Integrated circuit