



# 纳米金属氧簇EUV光刻胶及其性能影响因素

邢攸美<sup>1,3\*</sup>, 胡涛<sup>1</sup>, 方伟华<sup>1</sup>, 尹云舰<sup>1</sup>, 高立江<sup>1</sup>, 刘伟鑫<sup>2</sup>, 徐钉<sup>1</sup>, 金海安<sup>1</sup>, 王国杰<sup>3\*</sup>

1. 杭州格林达电子材料股份有限公司, 杭州 311228

2. 中国电子材料行业协会, 北京 100029

3. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

\*通讯作者, E-mail: [gracexing@greendachem.com](mailto:gracexing@greendachem.com); [guojie.wang@mater.ustb.edu.cn](mailto:guojie.wang@mater.ustb.edu.cn)

收稿日期: 2024-01-08; 接受日期: 2024-03-20; 网络版发表日期: 2024-08-26

**摘要** 随着半导体行业的发展, 先进电子技术亟需更高电子元件密度的集成电路(integrated circuit, 亦称积体电路)。在集成电路光刻技术(photolithography, 亦称微影技术)中, 图案化特征结构的尺寸主要取决于曝光光源的波长。为将图形化尺寸推到更小的极限, 曝光光源的波长从紫外发展到极紫外。近年来, 波长为13.5 nm的极紫外光(extreme ultraviolet, EUV)成为新一代光刻技术的光源, 是实现10 nm及以下制程的关键因素。除光源和光刻机外, 光刻胶(photoresist, 亦称光阻)也是决定图案化特征尺寸的重要因素, 其关键性能指标包括分辨率、灵敏度、线边缘粗糙度和线宽粗糙度等。目前适配于EUV光源的光刻胶主要有聚合物、分子玻璃和金属基材料等几类, 其中, 纳米金属氧簇EUV光刻胶具备高灵敏度、高分辨率和低粗糙度等性能, 成为半导体集成电路行业的研究热点。本文主要介绍近年来纳米金属氧簇EUV光刻胶体系的组成、结构特征及其性能影响因素, 采用多种表征手段, 从分辨率、灵敏度和粗糙度等角度阐述光刻胶成分结构及环境因素对光刻过程及图案形成的影响, 多层次了解其光刻机理及性能平衡策略。

**关键词** 纳米结构, 金属氧簇, 极紫外, 光刻胶, 半导体集成电路

## 1 引言

随着半导体行业的发展, 集成电路(integrated circuit, 亦称积体电路)的精细化程度和集成度越来越高, 制程节点线宽不断降低, 推动着光刻工艺的不断延伸, 特别是对于10 nm及以下的制程节点, 光刻工艺曝光光源波长由深紫外(deep ultraviolet, DUV)向着极紫外(extreme ultraviolet, EUV)演变<sup>[1-3]</sup>。同时, 适配不同光刻工艺的光刻胶(photoresist, 亦称光阻)体系也在升级迭代。光刻胶最重要的三个性能指标分别是分辨率、

灵敏度和粗糙度。分辨率<sup>[4]</sup>是指光刻胶可获得的最小图案尺寸, 通常用光刻特征图形的尺寸, 即“关键尺寸”(critical dimension, CD)来衡量; 灵敏度<sup>[5]</sup>是指光刻胶实现曝光、形成图形所需的最小能量; 而粗糙度<sup>[6]</sup>则是指光刻图案边缘的粗糙程度, 通常用线边缘粗糙度(line edge roughness, LER)或线宽粗糙度(line width roughness, LWR)来衡量。光刻胶的应用要求以上各项性能兼顾, 因此在光刻胶设计和开发时必须注重各项性能的平衡。当前适配DUV光源的光刻胶主要为光化学放大型光刻胶(chemically amplified resists, CAR)体

引用格式: Xing Y, Hu T, Fang W, Yu Y, Gao L, Liu W, Xu D, Jin H, Wang G. Nano metal-oxygen cluster EUV photoresists and their performance influencing factors. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2452–2462, doi: [10.1360/SSC-2024-0008](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0008)

系, 该体系中的光敏物质光致产酸剂(photo-acid generator, PAG)吸收光子后形成光酸, 不断催化光化学反应的进行. 然而对于EUV光源, 光的波长为13.5 nm, 其光子能量高达92 eV, 因此当曝光能量一定时, 曝光时光子数量会减少, 这对于CAR体系而言会导致随机效应增加从而导致边缘粗糙度过大<sup>[7~10]</sup>. 另一方面, 当光子数量减少时, 光刻胶对光吸收较弱则其灵敏度也会显著降低, 这就要求EUV用光刻胶体系对高能量的EUV光有较高的吸收能力以提高其灵敏度. 光刻胶对EUV光的吸收能力不仅与构成光刻胶体系材料中的有机分子结构有关, 还与其中包含的化学元素相关. 图1为不同化学元素对 EUV 光的吸收截面<sup>[11]</sup>, 对于有机物中的常见元素C、H、O、F而言, C、H对EUV光的吸收截面较小, 而O和F对EUV光的吸收截面较大; 而一些具有较大原子序数和较大d轨道的金属元素, 如Sn、Zn、Zr、Hf等, 其对EUV光的吸收截面远大于C, 因此在有机体系中引入上述金属元素以提高光刻胶对于EUV光的吸收截面是EUV光刻胶体系的重点研究方向.

当前研究较多的EUV光刻胶体系主要有聚合物光刻胶<sup>[12~14]</sup>、分子玻璃光刻胶<sup>[15~17]</sup>和金属基光刻胶<sup>[18~21]</sup>三大类. 聚合物光刻胶是以高分子聚合物为基体, 将含有高 EUV吸收的元素基团和PAG引入到聚合物侧链, 该类光刻胶体系相对于传统高分子光刻胶, 其成像波长的透明度高, 能够提供优良的分辨率、图像质量和抗蚀刻性, 具有高对比度和灵敏度. 分子玻璃光刻胶是由小的、单分散的有机分子组成的一类功能材料, 内核的结构具备高玻璃化转变温度、耐蚀刻和良好的光透过性等优点; 且其小的单分散结构有利于保持光刻胶的批次稳定性, 以及提高分辨率和降低LER等, 但该体系在EUV光吸收能力和抗蚀性能方面仍有不足. 金属基光刻胶属于有机无机杂化型光刻胶, 通过在有机体系中引入具有高 EUV吸收截面的金属元素, 有利于提高光刻胶的分辨率和灵敏度等性能, 在该光刻胶体系中, 金属纳米颗粒光刻胶和金属氧簇光刻胶因其优异性能近年来备受关注<sup>[22~26]</sup>. 特别是纳米金属氧簇光刻胶, 是高性能金属氧簇体系<sup>[27~31]</sup>在光刻胶领域的应用延伸. 纳米金属氧簇光刻胶的结构可以准确确定, 粒径小且统一, 只有1~2 nm, 因此可以满足EUV光刻胶对高分辨率、高灵敏度和低LER的要求; 同时, 金属氧簇结构中一般含有多个金属原子, 有

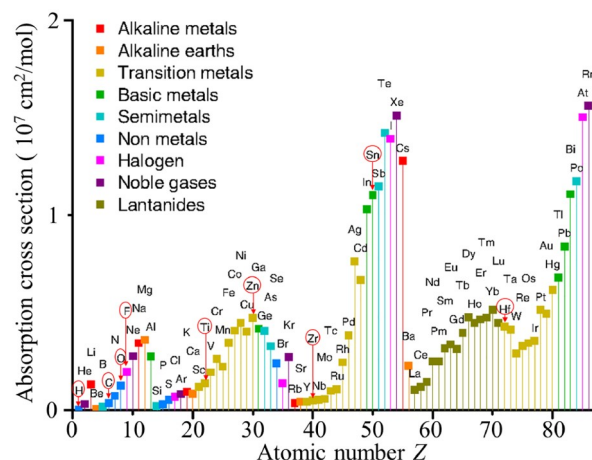


图1 (网络版彩图) 不同元素对EUV的吸收截面<sup>[11]</sup>

Figure 1 (Color online) Atomic absorption cross sections at EUV of different elements [11].

较高的EUV光吸收截面, 因此能大幅度提高光刻胶的灵敏度; 另外其蚀蚀性也高于传统的有机聚合物, 可满足成膜厚度要求<sup>[32,33]</sup>.

本文主要介绍近年来纳米金属氧簇EUV光刻胶体系的组成、结构特征及其性能影响因素, 采用多种表征手段, 从分辨率、灵敏度和粗糙度等角度阐述光刻胶成分结构及环境因素对光刻过程及图案形成的影响, 多层次了解其光刻机理及性能平衡策略, 希望能为后续EUV光刻胶的开发及性能平衡控制提供参考.

## 2 纳米金属氧簇EUV光刻胶

纳米金属氧簇光刻胶中含有一种或多种高EUV光吸收截面的金属原子, 具有结构可准确确定及尺寸小的特点, 能够有效提高光刻胶分辨率和灵敏度, 及降低光刻胶的LER等. 该体系光刻胶在曝光时, 金属氧簇会形成金属氧化物聚合物或者金属-有机聚合物, 溶解度降低, 导致溶解度转变, 可作为负性光刻胶使用, 其独特结构也使其拥有比传统聚合物体系更好的抗蚀性. 目前研究较多的纳米金属氧簇体系中, 金属元素主要有高EUV吸收截面的Sn、Zn、Zr、Ti和Hf等, 下文将分别介绍各类纳米金属氧簇体系的结构和性能特征.

### 2.1 锡氧团簇

金属Sn对EUV光的吸收截面是C的10.5倍<sup>[34]</sup>, 因

此以锡氧团簇为核心的光刻胶对EUV光的吸收能力大幅度提高. 在现有锡氧团簇中, 每个Sn原子上连接一个有机基团, 一般6个、10个、12个、13个或14个锡原子通过氧原子相连, 形成带电或者不带电的团簇核心. 图2为两种典型的锡氧簇结构<sup>[35,36]</sup>, 其中 $\text{Sn}_{12}$ 团簇结构中含有12个Sn原子, 其上连接有正丁基基团, 再通过氧原子相互连接形成簇核. 由于该体系带正电, 还需要引入阴离子来平衡电性, 如图中X所示, 其种类可以通过离子交换反应进行调控. 对于 $\beta\text{-NaSn}_{13}$ 团簇, 其结构中含有13个Sn原子, 体系中四个三聚体共顶连接, Sn原子上同样连接着正丁基基团, 与 $\text{Sn}_{12}$ 团簇不同的是, 该体系为电中性, 无需额外引入阴离子.

近几年来, 锡氧团簇的研究集中于对光化学反应过程和机理的理解, 以及新结构设计开发. Brouwer等人<sup>[37]</sup>以氢氧根为阴离子的 $\text{Sn}_{12}[(\text{SnBu})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]-(\text{OH})_2$ 结构为研究对象, 使用宽谱极紫外光源研究锡氧团簇的光诱导吸收变化. 结果表明, 在曝光过程中光子诱导锡-碳键裂解, 导致吸光度剧烈下降, 在曝光剂量约为 $1500 \text{ mJ/cm}^2$ 时, 所有丁基的解离率约为60%, 明确该锡氧团簇光刻胶体系在光反应过程的反应机理为锡-碳键裂解. Ma等人<sup>[38]</sup>用密度泛函理论研究了 $[(\text{R-Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6](\text{A}_2)$ 笼的EUV诱导辐射曝光化学机理, 从理论计算的角度印证了锡氧团簇体系在光反应过程的反应机理为锡-碳键裂解这一结论, 增进了分子水平上敏化机制的理解, 阐明电离或电子附着都可以触发锡-碳键裂解, 最终形成金属-有机聚合物. Herman等人<sup>[39]</sup>以 $\beta\text{-NaSn}_{13}$ 结构为研究对象, 在超真空、氧气等环境下采用X射线为光源进行曝光, 考察环境因素对曝光过程的影响, 并依此提出了 $\beta\text{-NaSn}_{13}$ 结构的光化学反应机理, 曝光时产生的二次电子可能导致锡-碳键裂解, 或者在氧气环境下生成活性氧; 配位不足的Sn原子直接与相邻团簇发生反应, 生成Sn-O-Sn网络聚合物; 而活性氧与丁基发生抽氢反应, 形成自由基, 并触发自由基偶联反应, 形成金属-有机聚合物, 达到溶解度转变的目的. 该研究证明锡-碳键裂解为锡氧团簇体系在光反应过程的反应机理之一, 不过光刻胶光反应机理及溶解度转变机理并不唯一, 还受到处理条件的影响. Wang等人<sup>[40]</sup>制备了非烷基锡氧团簇, 该无烷基-锡氧团簇的优点是毒性小, Sn、O相对含量大, 结构简单, 有利于机理的研究, 其结构<sup>[40]</sup>如图3所示, 该团簇结构中含有10个或14个Sn原子, 团簇核心被吡唑

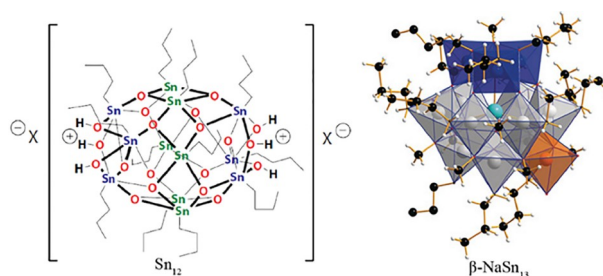


图2 (网络版彩图) 两种典型的锡氧团簇结构<sup>[35,36]</sup>

Figure 2 (Color online) Two typical tin-oxygen clusters <sup>[35,36]</sup>.

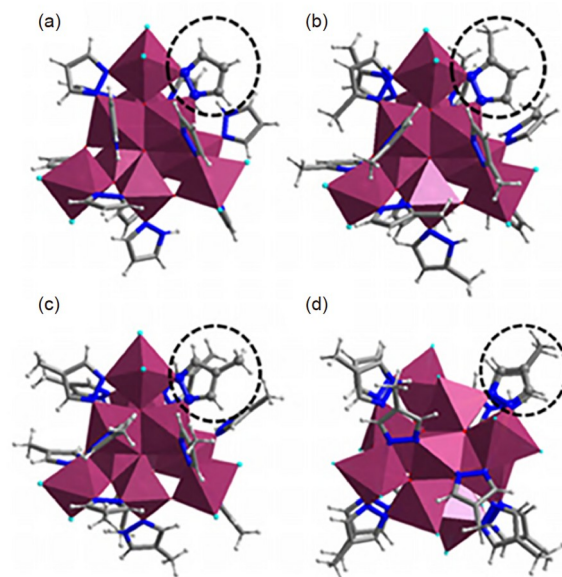


图3 (网络版彩图) 含不同功能化配体的非烷基锡氧团簇多面体展示图<sup>[40]</sup>. (a)  $\text{Sn}_{10}$ -吡唑; (b)  $\text{Sn}_{10}$ -3-甲基吡唑; (c)  $\text{Sn}_{10}$ -4-甲基吡唑; (d)  $\text{Sn}_{14}$ -4-甲基吡唑

Figure 3 (Color online) Polyhedral exhibition of the non-alkyl tin-oxygen clusters with different functional ligands <sup>[40]</sup>. (a)  $\text{Sn}_{10}$ -pyrazole; (b)  $\text{Sn}_{10}$ -3-methylpyrazole; (c)  $\text{Sn}_{10}$ -4-methylpyrazole; (d)  $\text{Sn}_{14}$ -4-methylpyrazole.

配体和氯离子包围, 结构中无烷基, 而是吡唑配体与Sn原子相连, 这为EUV光刻胶绿色无毒化开发提供了方向和指导. 同时他们研究了结构特性对该体系分辨率和灵敏度的影响, 结果表明功能化配体和簇核都会影响其性能, 4-甲基吡唑修饰的 $\text{Sn}_{10}$ -oxo团簇性能最佳, 在曝光剂量为 $100 \mu\text{C/cm}^2$ 的情况下可获得50 nm的分辨率, 且可通过增加曝光剂量来进一步改善图案清晰度.

## 2.2 锌氧团簇

锌氧团簇体系对EUV光的吸收截面比纯有机基团

体系高出一个数量级<sup>[41]</sup>, 且该团簇无毒, 符合绿色光刻技术(photolithography, 亦称微影技术)概念<sup>[42,43]</sup>. 不同于锡氧团簇, 锌氧团簇中一般含有4个锌原子, 通过氧原子相连, 有机基团的碳原子并不连接在金属原子上, 而是通过氧原子连接在锌氧簇核上. 图4为一种典型锌氧团簇的化学构成和晶体结构<sup>[44]</sup>, 图中有机基团R为4-乙烯基苯甲酸.

锌氧团簇的研究近几年主要集中在团簇稳定性、光化学反应机理及新结构开发等方面. Thakur等人<sup>[45]</sup>制备了含甲基丙烯酸酯和三氟乙酸酯配体的锌氧团簇光刻胶, 并研究了其溶解度转变机理和稳定性. 结果表明, 由于原始晶体中额外非键酸的损失及羧酸配体的重排, 与大块材料(晶体粉末)相比, 薄膜的沉积改变了溶解度, 从而实现了溶解度的转变, 其光反应机理和溶解度转变机制与锡氧团簇存在明显不同. 研究还发现该薄膜在空气和真空中都是稳定的, 并且有足够长的时间来进行完整的光刻应用和处理(最高可达4.5小时), 但其批次稳定性稍有不足, 离大规模工业化应用还有一定的距离. Rohdenburg等人<sup>[46]</sup>以含甲基丙烯酸酯和三氟乙酸酯配体的锌氧团簇光刻胶为对象, 研究电子对其光刻胶光化学反应的影响, 结果表明电子引起的化学反应与EUV光子吸收效应极为相似, 对于与EUV光刻过程范围内典型曝光剂量(曝光剂量大小为 $20 \text{ mJ/cm}^2$ )相当的能量输入, 在电子辐照下也实现了类似的抗蚀剂转换, 说明光电子和低能二次电子对于锌氧团簇抗蚀剂的转换均有贡献, 反映出该光刻胶体系对光源的适应性较强, 具备同时应用于不同图案化过程的潜在优点. Castellanos等人<sup>[47]</sup>以含甲基丙烯酸酯和三氟乙酸酯配体的锌氧团簇光刻胶为对象, 通过

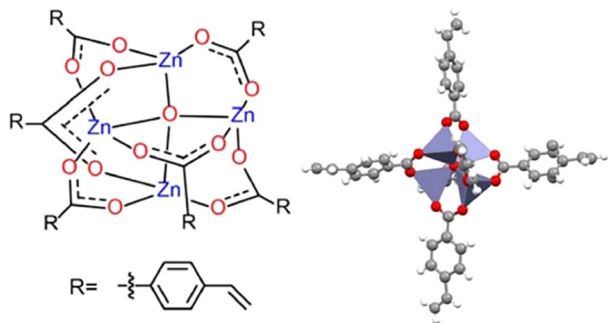


图4 (网络版彩图) 一种典型锌氧团簇的化学构成和晶体结构<sup>[44]</sup>

Figure 4 (Color online) Chemical structure and crystal structure of a typical Zn-oxygen clusters <sup>[44]</sup>.

紫外/真空紫外(4~14 eV)光子诱导锌氧团簇的碎片化, 研究其阳离子的基本反应, 结果表明在能量低于第二电离阈值(~12 eV)时, 对母体阳离子的辐射主要导致配体的解离和破碎, 且这种电离能似乎与有机壳层中的甲基丙烯酸酯配体有关, 由此可以推测, 在EUV光照射下, 这种类型的碎片也会在光刻胶薄膜中发生, 这有助于确定该EUV光刻胶体系在电离和进入不同激发态时最有利的反应途径. Peng等人<sup>[44]</sup>开发了一种新型稳定的锌氧团簇光刻胶, 该体系含有 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 内核和6个基于4-乙烯基苯甲酸的有机配体, 其尺寸为2.2 nm, 具有精确的原子结构和良好的批处理稳定性, 且在温度高达400℃时表现出优异的热稳定性, 在工业化应用上颇具潜力.

## 2.3 锆氧团簇

锆氧团簇与锌氧团簇类似, 无毒且符合绿色光刻技术概念<sup>[43]</sup>, 锆原子通过氧原子相连, 有机基团的碳原子并不连接在金属原子上, 而是通过氧原子连接在锆氧簇核上, 与锌氧团簇不同的是, 锆氧团簇中一般含有6个锆原子. 图5为一种典型锆氧团簇的化学构成和晶体结构<sup>[48]</sup>.

锆氧团簇的研究近几年主要集中在性能改善方面. Wu等人<sup>[48]</sup>用X射线光谱法研究氟化配体在混合EUV光刻胶中的作用, 他们通过配体交换合成了含有部分氟化配体的混合光刻胶, 考察其灵敏度变化并探究其机理. 结果表明, 当少部分甲基丙烯酸酯配体被三氟甲基丙烯酸酯取代时, 含氟锆氧团簇对EUV辐射的敏感性显著增强, 其原理可能是引入氟元素后体系对EUV吸收的增强以及形成了额外的反应通道, 说明有机基团氟化可能是锆氧团簇体系灵敏度提高的有效方案之一. Sue等人<sup>[49]</sup>从二乙酰氧化锆(IV)氧化物水溶液中合成了纳米锆氧团簇光刻胶, 由Zr核、甲基丙烯酸酯和醋酸酯配体组成, 其结构与只含甲基丙烯酸酯的锆氧团簇不同, 但是尺寸近似, 均为2 nm左右, 该光刻胶体系结晶度更低, 在许多有机溶剂中有更高的溶解度, 曝光实验表明, 该锆氧团簇可以作为负性光刻胶使用, 其灵敏度明显优于只含甲基丙烯酸酯的锆氧团簇, 且其在足够低的曝光剂量( $22 \text{ mJ/cm}^2$ )条件下, 可以保持符合要求的线宽粗糙度. 该结果表明锆氧团簇体系灵敏度的提高还可以通过设计混合型的配体构成. Sakai等人<sup>[50]</sup>以含有羧基配体的锌氧团簇光刻胶为

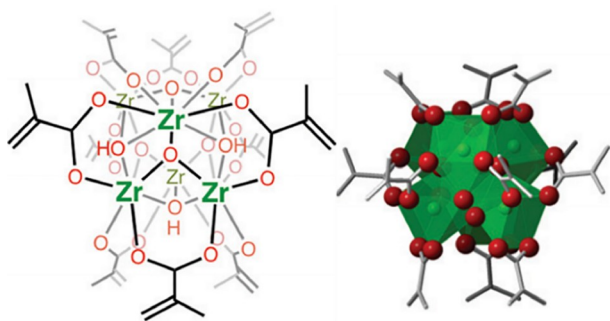


图5 (网络版彩图) 一种典型锆氧团簇的化学构成和晶体结构<sup>[48]</sup>

Figure 5 (Color online) Chemical structure and crystal structure of a typical Zr-oxygen clusters <sup>[48]</sup>.

对象,通过分子尺寸控制来考察其光刻性能。结果表明,当分子尺寸较小且分子尺寸分布较窄时,形成的光刻胶结构从金属纳米颗粒结构转变为纳米金属氧簇结构,分辨率明显提高。该结果表明纳米锆氧团簇的分子尺寸和分布也会显著影响其灵敏度,在推进其工业化应用时应当加以管控。Wu等人<sup>[51]</sup>通过配体交换反应,在含甲基丙烯酸酯的锆氧团簇中引入苯甲酸吡唑作为配体,合成了一种具有荧光性质的EUV光刻胶,并研究了其对图案形成过程的影响,实验结果表明,光刻胶灵敏度降低,主要原因可能是由于空穴被困在苯甲酸吡唑配体上或者是分子间堆积距离的增加使得聚合反应受到了阻碍,这对锆氧团簇体系在有机配体的选择上有所提示,应当充分考虑配体对电子或者空穴的限制以及配体分子间距的不利影响。

## 2.4 其他金属氧团簇

除Sn、Zn和Zr外,Hf和Ti也可形成纳米金属氧簇结构,钪氧团簇中一般含有4个或6个钪原子,而钛氧团簇中一般含有8个钛原子。图6为含甲基丙烯酸酯配体的钪氧团簇和钛氧团簇的晶体结构<sup>[52]</sup>。

研究表明,含不同个数钪原子的钪氧团簇触发溶解度变化的机制并不相同。Herman等人<sup>[53,54]</sup>以 $\text{HfSO}_x$ 为体系,考察了光刻胶体系的光化学反应机理,结果表明,含S的钪氧团簇在EUV光作用下能够释放氧气从而形成 $\text{Hf-O-Hf}$ 交联网络结构,导致溶解度降低,结合锡氧、锌氧等团簇的光反应机理来看,目前不同金属氧簇体系的光反应机理不同,形成聚合物导致溶解度转变的途径也存在差异;该体系也存在一些问题,一

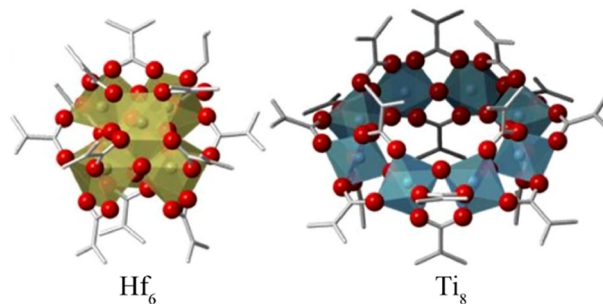


图6 (网络版彩图) 钪氧团簇和钛氧团簇的晶体结构<sup>[52]</sup>

Figure 6 (Color online) Crystal structure of Hf-oxygen and Ti-oxygen clusters <sup>[52]</sup>.

是与钪配位的过氧化物配体数量有限,二是钪的EUV吸收截面有限,导致该体系的钪氧团簇灵敏度达不到要求,需要再引入一些其他的金属核心。Castellanos等人<sup>[52]</sup>和Liao等人<sup>[55]</sup>则是以含6个钪原子的钪氧团簇为研究对象,研究纳米钪氧团簇溶解度变化的触发机制,二者的研究表明,在EUV光辐射条件下,羧基会减少,意味着脱羧反应是触发钪氧团簇光刻胶溶解度变化的重要因素,该结果进一步体现了金属氧簇体系光反应机理的多样性。

对于钛氧团簇而言,相关研究和关注比较少。Castellanos等人<sup>[56]</sup>对一系列纳米钛氧团簇的光电离过程进行了研究,结果表明,在钛氧团簇有机壳中掺杂扩展芳香结构或者杂化结构能够有效降低该化合物的光致电离阈值,同时有利于稳定电离产物,在低能辐射条件下可以形成额外的电离通道,这为高性能钛氧团簇体系的结构设计提供了方向。

纳米金属氧簇光刻胶体系在结构设计、反应机理及性能改善等方面已取得诸多进展。光刻胶体系结构设计主要方向为高性能和绿色低毒化。从光反应机理来看,不同光刻胶体系的光反应机理及溶解度转变触发机制存在差异,具有多样性,但也具有一定的共性,主要是有机基团的脱失以促进聚合物的形成。光刻胶性能改善方面,研究主要集中于提高光刻胶体系对于EUV光吸收能力以改善其灵敏度。然而目前还存在一些问题,纳米金属氧簇光刻胶的光反应机理,特别是分子水平的光解反应机理仍需进一步深入探究。

## 3 纳米金属氧簇EUV光刻胶的性能影响因素

纳米金属氧簇EUV光刻胶主要用于形成图案,其

性能主要受其体系结构和处理工艺参数的影响。纳米金属氧簇光刻胶体系结构主要包括簇核、有机基团和阴离子基团, 部分非电中性体系中还含有用于电荷平衡的阴离子基团。其中簇核是光刻胶体系的核心组成部分, 纳米金属氧簇光刻胶在EUV光照后, 其簇核会发生相应的变化从而实现溶解度的转变, 簇核对光刻胶性能的主要影响与构成簇核的金属原子种类及金属原子的个数有关。纳米金属氧簇光刻胶体系结构中有有机基团在光反应过程中主要与金属-有机聚合物的形成有关, 其对光刻胶性能的影响主要与有机基团的种类和是否氟化有关。阴离子也是纳米金属氧簇光刻胶体系结构中的重要组成部分, 而且部分非电中性的金属氧簇体系中还含有一定量的电荷平衡阴离子, 阴离子对光刻胶性能的影响主要与其离子种类和数量、尺寸以及簇核的相互作用有关。另外, 环境氛围和工艺条件等光刻胶的处理工艺参数也会对光刻过程产生影响, 改变光反应机理和历程, 从而影响光刻胶的性能。

### 3.1 簇核

金属氧簇的簇核是形成聚合物及溶解度转变的关键因素, 簇核中不同的金属原子会显著影响其性能。Castellanos等人<sup>[52]</sup>以甲基丙烯酸酯为配体, 分别制备了含有金属原子Zr和Hf的纳米金属氧簇光刻胶, 并比较了其成膜过程和灵敏度。结果分析表明, 虽然两种金属氧簇中金属原子个数均为6, 但钪氧团簇的灵敏度高于锆氧团簇, 与其吸收趋势相一致, 这应该与钪原子对EUV光的吸收强于锆原子有关。同时, 虽然两种团簇在EUV曝光后的结构变化相似, 但根据薄膜的非原位红外分析, 钪氧团簇中检测到更高的螯合配体反应性。另外, 两种金属氧簇在薄膜沉积和曝光过程中均会发生脱羧反应, 这种羧酸配体的部分损失和重排会影响沉积后薄膜的溶解度, 即脱羧反应为溶解度转变的开关。然而二者溶解度开关触发的脱羧比例有所不同, 锆氧团簇脱羧12%即会引起溶解度的转变, 而钪氧团簇则为19%左右, 这可能与金属氧簇的配体螯合反应性有关。

另外, 对于金属原子种类相同的纳米金属氧簇光刻胶, 在其他条件近乎一致的情况下, 簇核内金属原子的个数对其性能也有一定的影响。Wang等人<sup>[40]</sup>制备了含不同非烷基的纳米锡氧团簇, 并比较了4-甲基吡啶修饰的 $\text{Sn}_{10}\text{-oxo}$ 团簇和 $\text{Sn}_{14}\text{-oxo}$ 团簇的结构和性能

差异, 结构分析发现二者均含有12个配位的4-甲基吡啶配体, 仅簇核内锡原子个数不同。以电子束为曝光光源的图案形成验证结果表明, 4-甲基吡啶修饰的 $\text{Sn}_{10}\text{-oxo}$ 团簇形成图案的能力明显优于 $\text{Sn}_{14}\text{-oxo}$ 团簇, 4-甲基吡啶修饰的 $\text{Sn}_{10}\text{-oxo}$ 团簇在曝光剂量为 $1000\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的情况下可获得尺寸为50 nm的清晰图案, 而4-甲基吡啶修饰的 $\text{Sn}_{14}\text{-oxo}$ 团簇即使在曝光剂量为 $2000\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的情况下也只能获得尺寸为1  $\mu\text{m}$ 的模糊图案。这一结果可能归因于锡原子与有机基团比例不同时团簇的堆积模型不同。因此, 纳米金属氧簇光刻胶在结构设计时应当充分考虑金属原子和有机基团的相对比例。

### 3.2 有机基团

有机基团与金属原子之间键合的强弱会明显影响金属-有机聚合物的形成过程, 同时有机基团的改性可能会影响光吸收及光反应过程, 从而导致光刻胶灵敏度的变化。Brainard等人<sup>[34]</sup>研究了具有 $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{X}_2$ 结构锡氧纳米团簇的光解反应, 并研究有机基团R对光解反应的影响, R的结构包括丁基、烯丙基和苯基。他们发现在EUV光曝光过程中, 该光刻胶体系展现出负胶特性, 与锡-碳键的均解机制相关, 锡-碳键的均解会产生以锡为中心的自由基, 从而引发与相邻团簇的反应, 产生交联, 并最终使团簇聚集。另外, 他们还发现光刻胶的灵敏度与R结构中Sn-C的强度有显著的相关性, 具有弱锡烯丙基键团簇的灵敏度最好, 这为后续有机基团的设计开发提供了有价值的参考。

考虑到F比H对EUV光的吸收截面大, 因此在有机基团中引入F替换H一定程度上可以提高光刻胶体系的灵敏度。Wu等人<sup>[48]</sup>发现将F引入有机基团后, 光刻胶灵敏度增加, 除了对EUV光吸收增强外, 碳-氟键的存在还打开了一个新的反应通道: 一个解离电子附着, 其中一个低能电子最终被困在一个稳定的氟阴离子中, 在配体上留下一个自由基, 可以引发交联反应, 其机理<sup>[57]</sup>如图7所示。然而这一操作并不适用于钪氧团簇。Brouwer等人<sup>[58]</sup>发现, 虽然在钪氧团簇的烷基基团中引入F后, 由于F的疏水性和高电负性, 钪氧团簇的稳定性增强, 但是其灵敏度反而下降, 这可能是由于钪对EUV光的吸收截面比锆大, 引入F对于EUV光的吸收增加有限, 而F的高电负性会减缓自由基均聚反应的速率, 且该因素占据主导地位, 导致灵敏度下降。这

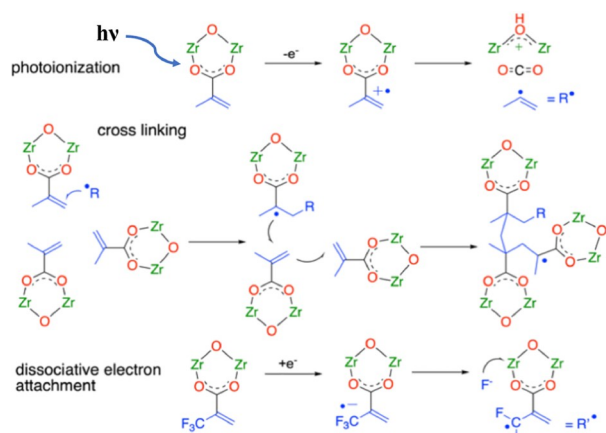


图7 (网络版彩图) 部分氟化的锆氧团簇在EUV光作用下的反应示意图<sup>[57]</sup>

Figure 7 (Color online) Reactions occurring in (partly fluorinated) Zr-oxygen clusters upon EUV excitation<sup>[57]</sup>.

表明有机基团是否氟化应当考虑氟化措施是否能够成为提高灵敏度的主要因素。

### 3.3 阴离子

阴离子主要包括两类, 一类是金属氧簇体系内部的阴离子, 以氢氧根为主, 另一类是非电荷中性体系中引入的电荷平衡阴离子。

用于电荷平衡的这一类阴离子被发现与光刻胶体系的灵敏度等性能无直接联系, 但是其存在可能影响光刻过程中聚合物的形成从而导致灵敏度的变化, 或者是通过影响光刻胶物理性能来影响光刻图案的形成质量。Brainard等人<sup>[34]</sup>在研究R基团对具有 $[(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{X}_2$ 结构锡氧纳米团簇光解反应的影响外, 还研究了用于电荷平衡的阴离子X对光解反应的影响。他们在制备该锡氧团簇光刻胶时, 选择了5种羧酸, 分别为苯乙酸、乙二酸、丙二酸、甲酸和苯甲酸, 碳与羧酸之间的键能在67~103千卡/摩尔之间, 且依次增大。结果发现阴离子对于团簇光刻胶的灵敏度没有影响, 而对于团簇的光敏性有一定的影响, 且与阴离子X的分子大小有关, 而与结构中碳-羧酸键的强度没有相关性, 阴离子在光反应中的作用主要为非反应性间隔物, 大的阴离子会增加团簇之间的空间, 干扰Sn-Sn键的形成, 抑制团簇的结合, 降低光刻胶的灵敏度。Brouwer等人<sup>[35]</sup>研究了该类阴离子对锡氧羟基团簇光刻胶光刻性能的影响, 阴离子包括氢氧根、乙酸根、丙二酸根

及对甲基苯磺酸根, 实验结果进一步证明该类阴离子对光刻胶的灵敏度无影响, 但是它们可以通过影响光刻胶材料的物理性质来影响图案的敏感性和质量。该团队<sup>[59]</sup>进一步研究了阴离子对丁基 $\text{Sn}_{12}$ 锡氧羟基团簇光刻性能的影响, 阴离子有乙酸根, 四酮基(五氟苯基)硼酸根 $(\text{B}(\text{PFP})_4)^-$ 和(苯基)三氟硼酸根 $(\text{BF}_3\text{Ph})^-$ , 这些阴离子的引入是通过离子交换反应实现的。原位X射线光电子能谱((X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)检测结果表明, 含 $(\text{B}(\text{PFP})_4)^-$ 和 $(\text{BF}_3\text{Ph})^-$ 的两种锡氧团簇与含乙酸根的锡氧团簇相比, 其丁基链的漂白速率相似, 但含 $(\text{B}(\text{PFP})_4)^-$ 的锡氧团簇在EUV剂量高于 $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 时会达到平台期。另外, 含 $(\text{B}(\text{PFP})_4)^-$ 的锡氧团簇在一定条件下显示出正性胶特性, 而不是普通锡氧团簇的负性胶特性, 含 $(\text{BF}_3\text{Ph})^-$ 的锡氧团簇仍然是负性胶特性, 这两种锡氧团簇的溶解度开关存在显著差异, 应该是源于EUV曝光时阴离子与锡氧团簇不同的相互作用。

金属氧簇体系内部的阴离子则会直接影响光刻胶的灵敏度, 其高羟基化有利于提高光刻胶体系的灵敏度和分辨率等性能。Tseng等人<sup>[24]</sup>以钪氧团簇 $\text{Hf}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{s-BuCO}_2)_{12}$ 体系为基础, 研究氢氧根部分替代羧酸根对光刻胶体系的影响, 该体系在 $139 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 条件下能形成半间距(half-pitches, HP)为25 nm的图案。结果表明当体系中两个羧酸根被2个氢氧根取代时, 其分辨率提高, 能形成HP为17 nm的图案, 分辨率提高的机理与非自由基链过程有关, 但其要求的能量高达 $163 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , 比原体系更高, 光刻胶体系的灵敏度实际上是降低的, 其原因可能是该体系的尺寸还不够小。而当体系中的四个羧酸根被四个氢氧根取代后, 其EUV性能显著提升, 灵敏度和分辨率相对于原有体系均有提高, 能够在 $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 条件下形成HP为18 nm的图案, 其机理归因于高羟基化的体系在EUV光作用下光解脱羧作用和Hf-OH键脱水作用分别得到了增强和加速。这一结果提示, 在金属氧簇体系结构设计时, 还需要考虑内部阴离子的种类和数量。

### 3.4 环境氛围和工艺条件

光刻胶的性能与光反应过程和机理有关, 在曝光过程中, 环境氛围可能改变光反应历程, 对聚合物形成的过程和结果产生影响, 从而影响其灵敏度等性能。同时由于光反应过程中的产物可能在后续工艺中继续

反应, 因此工艺条件的改变也会相应地影响光刻胶性能和光刻图案的形成. Herman等人<sup>[39]</sup>以 $\beta$ -NaSn<sub>13</sub>结构为研究对象, 以超真空条件为对比, 考察氧气( $P_{O_2} = 1$  mbar, 1 mbar = 100 Pa), 水( $P_{D_2O} = 1$  mbar), 甲醇( $P_{MeOH} = 1$  mbar)和氮气( $P_{N_2} = 1$  mbar)等环境对锡氧团簇光刻反应过程的影响, 结果发现, 相对于超真空环境, 氧气环境显著降低了溶解度转变所需的曝光剂量, 而水、甲醇和氮气等环境都增加了溶解度转变所需的曝光剂量, 即氧气环境下光刻胶灵敏度提高, 而其他环境则是降低. 如上所述, 氧气环境下, 二次电子诱导生成的活性氧与丁基配体发生抽氢反应, 从而产生自由基, 并触发自由基偶联反应, 进而提高灵敏度. 而对于水和甲醇环境而言, 氢供体的存在会导致光刻胶氧化和还原Sn之间竞争机制的产生, 也可能在表面上形成碳氢化合物或醇, 从而降低光刻胶的灵敏度. 而氮气作为惰性分子, 会吸收光子或者清除二次电子, 从而导致所需光子能量增加, 即灵敏度降低, 因此, 在光刻胶处理过程中, 应当严格管控环境氛围, 控制其中水分和氮气等的浓度. 另外, 他们通过在真空中将样品退火以模拟曝光后烘烤(postexposure bake, PEB)过程, 通过检测发现, 曝光区域和未曝光区域的含碳量没有显著差异, 而且XPS测量结果也表明, 不论是超真空环境还是在氧气、水或者氮气环境中, PEB均没有从薄膜中去除任何碳, 因此在PEB步骤中, 丁基配体应该是通过自由基-自由基偶联发生聚合, 所得到的薄膜是一种金属氧化物聚合物, 因此它不再溶于有机溶剂.

Kenane等人<sup>[60]</sup>以 $[(n-C_4H_9Sn)Cl_2(OH)(H_2O)]_2$ 为前驱体制备锡氧团簇, 研究光刻胶薄膜在辐射、空气老化及PEB过程中二氧化碳在光刻胶溶解性变化中所起的作用. 总的来说, 辐射可以切割锡-碳键, 并诱导丁烷和丁烯的解吸, 并且该过程与辐射种类无关. 暴露于大气中后, 被辐射的薄膜吸收水和二氧化碳, 形成氢氧化物、碳酸氢盐和碳酸盐, 而且暴露后的烘烤只会加速水和二氧化碳的吸收, 其产生的溶解度差异对比行为与老化过程类似. 空气中的辐射和老化有效地与氢氧化物、碳酸氢盐和碳酸盐交换正丁基配体, 这些交换可能足以引起曝光区域和未曝光区域之间的溶解速率差异. 而且对于PEB过程而言, 温度越高, 吸收的二氧化碳就越多, 这在一定程度上减少了所需的光剂量, 即提高了光敏性, 这为光刻胶灵敏度的提高途径提供了新的思路.

Haitjema等人<sup>[35]</sup>研究了PEB过程对于光刻胶图案形成的影响. 结果表明PEB可以显著影响光刻胶的灵敏度和对比度. 在34 mJ/cm<sup>2</sup>能量条件下曝光, 光刻胶图案几乎看不见, 但在显影前进行PEB(100℃, 30秒)时, 图案就会明显出现. 而在131 mJ/cm<sup>2</sup>能量曝光的情况下, 线宽与线距之间的比例增加, 非PEB样品的线宽约为50 nm, 而PEB样品的线宽增加到68 nm左右, 这意味着在EUV曝光过程中形成动力学稳定的反应产物, 在PEB步骤中会进一步反应. 该结果表明光刻胶体系在图案化过程中还需要适配的处理工艺以形成高质量图案.

纳米金属氧簇光刻胶体系在形成图案过程中, 图案质量受到光刻胶体系组成、结构和光刻胶处理工艺参数等因素的影响. 光刻胶的组成和结构方面, 簇核中金属原子种类和数量会影响团簇的堆积模型及其对EUV光的吸收能力; 有机基团的种类会影响金属-有机聚合物的形成过程, 而有机基团的氟化会增强光刻胶的EUV光吸收能力, 但同时会降低自由基均聚反应速率, 二者对于灵敏度影响作用相反; 阴离子分为金属氧簇体系内部的阴离子及引入的电性平衡阴离子, 内部阴离子的高羟基化一定程度上能够促进脱羧反应及脱水反应的进行, 而电性平衡阴离子主要影响光刻胶的物理性能或光刻过程中聚合物的形成. 光刻胶处理工艺参数方面, 环境氛围会影响光反应历程和聚合物形成过程, PEB等工艺条件主要影响光刻胶的进一步反应过程. 虽然当前关于纳米金属氧簇光刻胶性能影响因素方面的研究取得了诸多进展, 但光刻胶性能影响及性能指标平衡的研究还缺乏系统性.

## 4 结语

纳米金属氧簇因为有着确切的结构、小而均一的粒径, 作为负性光刻胶使用时展现出高灵敏度、高分辨率、高抗蚀性和低粗糙度等优点. 相对于聚合物和分子玻璃光刻胶体系, 在有机基团中引入Sn、Zn、Zr、Ti、Hf等金属元素后, 其独特的结构使得体系对于EUV光的吸收截面明显呈现指数级增大, 同时抗蚀性明显提升. 纳米金属氧簇光刻胶体系的性能与其组成、结构及光刻胶处理工艺参数等有关, 簇核中金属原子种类和数量, 有机基团的种类和改性, 阴离子的种类、数量和尺寸, 曝光环境的氛围和后续的热处理

过程等都会对光反应过程及聚合物的形成产生不同程度的影响, 从而影响光刻胶的灵敏度等性能及最终形成图案的质量. 近十年来, 国内外在纳米金属氧簇光刻胶体系的结构设计、反应机理及性能改善等方面取得了诸多进展, 为纳米金属氧簇EUV光刻胶体系高性能化的结构设计和开发提供了方向和指导. 在纳米金属氧簇EUV光刻胶体系中引入无毒的金属元素以及去烷基化是当前EUV光刻胶绿色无毒化的重要方向, 合理选择金属簇核以及有机基团、阴离子的种类和比例构建优化的堆积体系是提高光刻胶灵敏度等性能的重要手段, 同时还必须开发与光刻胶体系适配的处理工艺及其参数, 以优化图案化过程, 并形成高质量图案. 然而目前还存在一些问题, 纳米金属氧簇光刻胶的光反应机理, 特别是分子水平的光解反应机理仍需深入探究, 光刻胶性能改善方案及其影响因素的研究

还比较单一, 光刻胶性能影响及性能指标平衡的研究还缺乏系统性.

半导体集成电路7 nm以下制程节点仍然是未来国际竞争的焦点, 相匹配的EUV光刻胶是其关键核心技术之一, 其分辨率、灵敏度、抗蚀性和粗糙度等性能的控制和平衡面临着前所未有的挑战. 当前EUV光刻胶领域技术壁垒较高, 美日欧韩等国外企业研究起步比较早, 拥有长期的研究基础和技术积累, 以及完整的产业化测试和应用平台, 国内研究起步较晚, 基础较为薄弱, 亟需快速技术突破以缩短差距. 因此国内在突破高端 KrF、ArF 光刻胶技术封锁的同时, 还需要加强EUV光刻胶前沿技术的研究, 学术界和产业界需要密切合作, 加强产学研融合, 整合社会资源提高研发能力, 形成相关知识产权, 努力实现光刻胶及半导体产业的自主可控.

## 参考文献

- 1 Wang X, Tao P, Wang Q, Zhao R, Liu T, Hu Y, Hu Z, Wang Y, Wang J, Tang Y, Xu H, He X. *Mater Today*, 2023, 67: 299–319
- 2 Wagner C, Harned N. *Nat Photon*, 2010, 4: 24–26
- 3 Ghosh S, Pradeep CP, Sharma SK, Reddy PG, Pal SP, Gonsalves KE. *RSC Adv*, 2016, 6: 74462–74481
- 4 Mack C. *Fundamental principles of optical lithography*. Singapore: John Wiley & Sons, 2007
- 5 Wei YY. *Advanced lithography theory and application for very-large-scale integration*. Beijing: Science Press, 2016 (in Chinese) [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]
- 6 Patsis GP, Gogolides E. *J Vacuum Sci Tech B-MicroElectron Nanometer Struct Processing Measurement Phenomena*, 2005, 23: 1371–1375
- 7 Belete Z, De Bisschop P, Welling U, Erdmann A. *J Micro/Nanopattern Mater Metrol*, 2021, 20: 014801
- 8 Kozawa T, Santillan JJ, Itani T. *J Photopol Sci Technol*, 2019, 32: 161–167
- 9 De Bisschop P. *J Micro Nanolith MEMS MOEMS*, 2017, 16: 1
- 10 Naulleau P, Anderson C, Chao W, Bhattacharai S, Neureuther A. *J Photopol Sci Technol*, 2014, 27: 747–750
- 11 Fallica R, Stowers JK, Grenville A, Frommhold A, Robinson APG, Ekinci Y. *J Micro Nanolith MEMS MOEMS*, 2016, 15: 033506
- 12 Wang CW, Chang CY, Ku Y. *Proc SPIE*, 2010, 7639: 76390W
- 13 Yildirim O, Buitrago E, Hoefnagels R, Meeuwissen M, Wuister S, Rispens G, Oosten AV, Derks P, Finders J, Vockenhuber M, Ekinci Y. *Proc SPIE*, 2017, 10143: 101430Q
- 14 Kudo H, Fukunaga M, Shiotsuki K, Takeda H, Yamamoto H, Kozawa T, Watanabe T. *Reactive Funct Polym*, 2018, 131: 361–367
- 15 Peng X, Wang Y, Xu J, Yuan H, Wang L, Zhang T, Guo X, Wang S, Li Y, Yang G. *Macro Mater & Eng*, 2018, 303: 1700654
- 16 Wang Y, Yuan J, Chen J, Zeng Y, Yu T, Guo X, Wang S, Yang G, Li Y. *ACS Omega*, 2023, 8: 12173–12182
- 17 Chen J, Hao Q, Wang S, Li S, Yu T, Zeng Y, Zhao J, Yang S, Wu Y, Xue C, Yang G, Li Y. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1: 526–534
- 18 De Simone D, Vesters Y, Vandenbergh G. *Adv Opt Technologies*, 2017, 6: 163–172
- 19 Wu B, Kumar A. *J Vacuum Sci Tech B-MicroElectron Nanometer Struct Processing Measurement Phenomena*, 2007, 25: 1743–1761
- 20 Li L, Chakrabarty S, Spyrou K, Ober CK, Giannelis EP. *Chem Mater*, 2015, 27: 5027–5031
- 21 Frederick RT, Saha S, Trey Diulus J, Luo F, Amador JM, Li M, Park DH, Garfunkel EL, Keszler DA, Herman GS. *MicroElectron Eng*, 2019, 205: 26–31
- 22 Rathore A, Pollentier I, Cipriani M, Singh H, De Simone D, Ingólfsson O, De Gendt S. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, 3: 1964–1972
- 23 Lim G, Lee K, Choi S, Yoon HJ. *Coord Chem Rev*, 2023, 493: 215307

- 24 Tseng YF, Liao PC, Chen PH, Gau TS, Lin BJ, Chiu PW, Liu JH. *Nanoscale Adv*, 2024, 6: 197–208
- 25 Liu FF, Wang D, Chen GH, Qiao Y, Luo F, Zhang J, Zhang L. *Sci China Chem*, 2023, 66: 1731–1736
- 26 Rösner B, Fallica R, Johnson M, Späth A, Fink R, Ekinci Y, David C, Anjass MH, Streb C. *ChemNanoMat*, 2020, 6: 1620–1624
- 27 Zhang B, Ma C, Wang X, Hu M, Wang X, Wang W. *Acta Chim Sin*, 2015, 73: 441–449 [张贝贝, 马驰, 王小刚, 胡敏标, 王晓乐, 王维. 化学学报, 2015, 73: 441–449]
- 28 Hou Z, Hu M, Wang W. *Acta Chim Sin*, 2014, 72: 61–68 [侯占要, 胡敏标, 王维. 化学学报, 2014, 72: 61–68]
- 29 Yin F, Li B, Wu L. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1247–1256 (in Chinese) [尹方方, 李豹, 吴立新. 中国科学: 化学, 2023, 53: 1247–1256]
- 30 Li C, Sun P, Ding H, Ling T, Sun D, Xin X. *Sci Sin-Chim*, 2021, 51: 688–702 [李春晖, 孙盼盼, 丁慧, 凌婷, 孙頔, 辛霞. 中国科学: 化学, 2021, 51: 688–702]
- 31 Huang X, Zhen N, Chi Y, Hu C. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1064–1092 (in Chinese) [黄现强, 甄妮, 迟瑛楠, 胡长文. 中国科学: 化学, 2020, 50: 1064–1092]
- 32 Oleksak RP, Ruther RE, Luo F, Fairley KC, Decker SR, Stickle WF, Johnson DW, Garfunkel EL, Herman GS, Keszler DA. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 2917–2921
- 33 Chen H, Chen PZ, Peng XJ. *CIESC Journal*, 2022, 73: 3307–3325 (in Chinese) [陈昊, 陈鹏忠, 彭孝军. 化工学报, 2022, 73: 3307–3325]
- 34 Cardineau B, Del Re R, Marnell M, Al-Mashat H, Vockenhuber M, Ekinci Y, Sarma C, Freedman DA, Brainard RL. *MicroElectron Eng*, 2014, 127: 44–50
- 35 Haitjema J, Zhang Y, Vockenhuber M, Kazazis D, Ekinci Y, Brouwer AM. *J Micro/Nanolith MEMS MOEMS*, 2017, 16: 033510
- 36 Saha S, Park D-, Hutchison DC, Olsen MR, Zakharov LN, Marsh D, Goberna-Ferrón S, Frederick RT, Diulus JT, Kenane N, Herman GS, Johnson DW, Keszler DA, Nyman M. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 10140–10144
- 37 Sadegh N, van der Geest M, Haitjema J, Campi F, Castellanos S, Kraus PM, Brouwer AM. *J Photopol Sci Technol*, 2020, 33: 145–151
- 38 Ma JH, Needham C, Wang H, Neureuther A, Prendergast D, Naulleau P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 5514–5524
- 39 Diulus JT, Frederick RT, Hutchison DC, Lyubinetzky I, Addou R, Nyman M, Herman GS. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3: 2266–2277
- 40 Wang D, Yi X, Zhang L. *Sci China Chem*, 2022, 65: 114–119
- 41 Thakur N, Bliem R, Mochi I, Vockenhuber M, Ekinci Y, Castellanos S. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 14499–14506
- 42 Grebenko A, Bubis A, Motovilov K, Dremov V, Korostylev E, Kindiak I, Fedorov FS, Luchkin S, Zhuikova Y, Trofimenko A, Filkov G, Sviridov G, Ivanov A, Dull JT, Mozhechil R, Ionov A, Varlamov V, Rand BP, Podzorov V, Nasibulin AG. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2101533
- 43 Gonzalez-Estrella J, Field JA, Ober CK, Sierra-Alvarez R. *Green Mater*, 2019, 7: 109–117
- 44 Si Y, Zhao Y, Shi G, Zhou D, Luo F, Chen P, Fan J, Peng X. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 4801–4807
- 45 Thakur N, Tseng LT, Vockenhuber M, Ekinci Y, Castellanos S. *J Micro/Nanolith MEMS MOEMS*, 2019, 18: 043504
- 46 Rohdenburg M, Thakur N, Cartaya R, Castellanos S, Swiderik P. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 16646–16657
- 47 Thakur N, Giuliani A, Nahon L, Castellanos S. *J Photopol Sci Technol*, 2020, 33: 153–158
- 48 Wu L, Bespalov I, Witte K, Lugier O, Haitjema J, Vockenhuber M, Ekinci Y, Watts B, Brouwer AM, Castellanos S. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 14757–14765
- 49 Kataoka S, Sue K. *J Inorg Chem*, 2022, 12: e202200050
- 50 Sakai K, Jung SH, Pan W, Giannelis EP, Ober CK. *J Photopol Sci Technol*, 2019, 32: 711–714
- 51 Wu L, Hilbers MF, Lugier O, Thakur N, Vockenhuber M, Ekinci Y, Brouwer AM, Castellanos S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 51790–51798
- 52 Castellanos S, Wu LJ, Baljovic M, Portale G, Kazazis D, Vockenhuber M, Ekinci Y, Jung T. *Proc SPIE*, 2018, 10583: 105830A
- 53 Oleksak RP, Ruther RE, Luo F, Amador JM, Decker SR, Jackson MN, Motley JR, Stowers JK, Johnson DW, Garfunkel EL, Keszler DA, Herman GS. *ACS Appl Nano Mater*, 2018, 1: 4548–4556
- 54 Frederick RT, Amador JM, Goberna-Ferrón S, Nyman M, Keszler DA, Herman GS. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 16100–16112
- 55 Liao PC, Chen PH, Tseng YF, Shih TA, Lin TA, Gau TS, Lin BJ, Chiu PW, Liu JH. *J Mater Chem C*, 2022, 10: 15647–15655
- 56 Wu L, Tiekink M, Giuliani A, Nahon L, Castellanos S. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 33–37
- 57 Brouwer AM. *J Photopol Sci Technol*, 2022, 35: 81–86
- 58 Thakur N, Vockenhuber M, Ekinci Y, Watts B, Giglia A, Mahne N, Nannarone S, Castellanos S, Brouwer AM. *ACS Mater Au*, 2022, 2: 343–355
- 59 Evrard Q, Sadegh N, Hsu CC, Mahne N, Giglia A, Nannarone S, Ekinci Y, Vockenhuber M, Nishimura A, Goya T, Sugioka T, Brouwer AM. *Proc*

*SPIE*, 2023, 12498: 124980Z

60 Kenane N, Keszler DA. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 18974–18983

## Nano metal-oxygen cluster EUV photoresists and their performance influencing factors

Yumei Xing<sup>1,3\*</sup>, Tao Hu<sup>1</sup>, Weihua Fang<sup>1</sup>, Yunjian Yin<sup>1</sup>, Lijiang Gao<sup>1</sup>, Weixin Liu<sup>2</sup>, Ding Xu<sup>1</sup>, Haian Jin<sup>1</sup>, Guojie Wang<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Hangzhou Greenda Electronic Materials Co., Ltd., Hangzhou 311228, China

<sup>2</sup> China Electronics Materials Industry Association, Beijing 100029, China

<sup>3</sup> School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

\*Corresponding authors (email: [gracexing@greendachem.com](mailto:gracexing@greendachem.com); [guojie.wang@mater.ustb.edu.cn](mailto:guojie.wang@mater.ustb.edu.cn))

**Abstract:** With the development of the semiconductor industry, fabricating integrated circuits with higher density of electrical components is required to realize more advanced electronics technologies. In lithography technology, the size limitation of patterned feature structures is mainly determined by the wavelength of light radiation used to pattern a photoresist. In order to push the size of patterned feature structures to a smaller limit, the wavelength of light decreases more and more from ultraviolet to extreme ultraviolet. In recent years, extreme ultraviolet light (EUV) with a wavelength of 13.5 nm has become the light source for the new generation lithography technology. EUV lithography technology is a key technology for achieving sub-10 nm half-pitch node. Apart from the equipment such as light sources and lithography machines, the size of patterned structures is also constrained by photoresists. The critical properties of photoresist include resolution, sensitivity, line edge roughness (LER), and line width roughness (LWR). Up to now, many photoresists for EUV lithography have been developed, mainly including three categories such as polymer photoresists, molecular glass photoresists, and metal-based photoresists. Among them, the nano metal-oxygen cluster EUV photolithography colloid system with high sensitivity, high resolution, and low roughness due to its precise structure, small and uniform particle size, leads to its enormous application potential in EUV-based nanolithography. Overall, this review mainly introduces the composition and structural characteristics of nano metal-oxygen cluster EUV photoresists in recent years, as well as the factors affecting their performance. Multiple characterization methods are used to elucidate influence of photoresist composition, structure, and environmental factors on the photolithography process and pattern formation from the perspectives of resolution, sensitivity, and roughness. The photolithography mechanism and performance balance strategy are understood at multiple levels.

**Keywords:** nanostructure, metal-oxygen cluster, extremely ultraviolet, photoresist, semiconductor integrated circuit

**doi:** [10.1360/SSC-2024-0008](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0008)