

激光与光电子学进展

极紫外(EUV)光刻胶的研发

郭旭东^{1,3†}, 杨国强^{1,3*†}, 李嫣^{2,3}

¹北京分子科学国家研究中心, 中国科学院光化学重点实验室, 北京 100190;

²中国科学院理化技术研究所光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190;

³中国科学院大学, 北京 100039

摘要 极紫外(EUV)光刻技术是半导体制造业中应用的最先进光刻技术,与之配套的光刻胶近年来也有了长足发展。本文结合 EUV 光刻技术面临的新问题和新挑战,分别对高分子型、单分子树脂(分子玻璃)型、有机-无机杂化型 EUV 光刻胶的国内外研发历程进行了比较完整的综述,希望能为我国的极紫外光刻技术和材料的研发提供帮助。

关键词 材料; 极紫外光刻; 极紫外光刻胶; 光刻

中图分类号 O644.1

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.0922004

Development of Extreme Ultraviolet Photoresists

Guo Xudong^{1,3†}, Yang Guoqiang^{1,3*†}, Li Yi^{2,3}

¹Key Laboratory of Photochemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Beijing 100190, China;

²Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract As Extreme Ultraviolet (EUV) lithography has become the most advanced lithography technology applied in the semiconductor manufacturing industry, corresponding EUV photoresists have also developed significantly in recent years. Herein, the development of polymeric, single-molecule-resin, and organic-inorganic hybrid EUV photoresists has been reviewed, considering the new problems and challenges faced by EUV lithography. It should benefit the researchers in the EUV lithography and photoresist.

Key words material; extreme ultraviolet lithography; extreme ultraviolet photoresist; lithography

1 引言

所谓光刻技术,指的是利用光化学反应原理把事先准备在掩模版上的图形转印到一个衬底(晶圆)上,使选择性的刻蚀和离子注入成为可能的过

程^[1],是半导体制造业的基础之一。随着半导体制造业的发展,光刻技术从曝光波长上来区分,先后经历了 g 线(436 nm)、i 线(365 nm)、KrF(248 nm)、ArF(193 nm,包括干式和浸没式)和极紫外(EUV, 13.5 nm)^[1-2]光刻。对应于不同的曝光波长,所使用

收稿日期: 2021-10-22; 修回日期: 2021-11-18; 录用日期: 2021-11-22

基金项目: 国家自然科学基金(21873106, 21903085, 22073108, U20A20144, 22090012)、国家科技重大专项(2011ZX02701, 2018ZX02102-005)

通信作者: *gqyang@iccas.ac.cn

†共同第一作者

的光刻胶也得到了不断的发展。目前 7 nm 和 5 nm 技术节点已经到来,根据各个技术领先的芯片制造企业公告^[3],EUV 光刻技术已正式导入集成电路制造工艺。在每一代的光刻技术中,光刻胶都是实现光刻过程的关键材料之一。

一般的光刻工艺流程包括以下步骤:1) 旋涂。将光刻胶旋涂在基底上(通常为硅,也可以为化合物半导体)。2) 前烘。旋涂后烘烤光刻胶膜,确保光刻胶溶剂全部挥发。3) 曝光。经过掩模版将需要的图形照在光刻胶膜上,胶膜内发生光化学反应。4) 后烘。某些光刻胶除了需要发生光反应,还需要进行热反应,因此需要在曝光后对光刻胶膜再次烘烤。5) 显影。曝光(及后烘)后,光刻胶的溶解性能发生改变,利用适当的显影液将可溶解区域去除。经过这些过程,就完成了一次光刻工艺,后续将视器件制造的需要进行刻蚀、离子注入等其他工序。一枚芯片的制造,往往需要几次甚至几十次的光刻工艺才能完成。

光刻胶主要由主体材料、光敏材料、其他添加剂和溶剂组成。从化学材料角度来看,光刻胶内最重要的成分是主体材料和光敏材料。光敏材料在光照下产生活性物种,促使主体材料结构改变,进而使光照区域的溶解度发生转变,经过显影和刻蚀,最终实现图形从掩模版到基底的转移。对于某些光刻胶来说,主体材料本身也可以充当光敏材料。依据主体材料的不同,光刻胶可以分为基于聚合物的高分子型光刻胶,基于小分子的单分子树脂(分子玻璃)光刻胶,以及含有无机材料成分的有机-无机杂化光刻胶。本文将主要以不同光刻胶的主体材料设计来综述 EUV 光刻胶的研发历史和现状。

光刻胶研发的最终目的,是提高光刻的性能。对光刻胶来说,最重要的三个指标是表征其关键光刻性能的分辨率、灵敏度和粗糙度。分辨率^[4]表征了光刻胶可以得到的最小图案尺寸,通常使用光刻特征图形的尺寸,即“关键尺寸”(CD)来表示;灵敏度^[1]表示了光刻胶实现曝光、形成图形所需的最小能量;而粗糙度^[5]则表征了光刻图案边缘的粗糙程度,通常用线边缘粗糙度(LER)或线宽粗糙度(LWR)来表示。除此之外,光刻胶使用者也会关注图像对比度、工艺窗口、焦深、柯西参数、关键尺寸均一性、抗刻蚀能力等诸多参数。光刻胶的研发,就是要通过材料设计、配方优化和光刻工艺的调

整,来提高光刻胶的诸多性能,并在一定程度上相互容忍、协调,达到光刻工艺的要求。

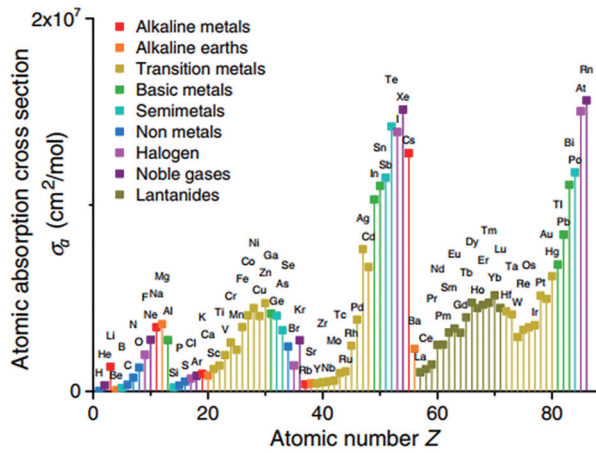
本文将重点综述光刻胶主体材料和配方设计对光刻胶性能的影响,特别是对关键光刻性能的影响。同时也将简要介绍光刻胶研发人员如何解决在 EUV 光刻中遇到的新问题,为进一步开发新型 EUV 光刻胶提供参考。

2 EUV 光刻机理

EUV 光刻胶的基本原理与所有使用其他波长光曝光的光刻胶是相同的,都是在光照后发生光化学反应及热化学反应,主体材料结构改变导致光刻胶溶解度转变,从而可以被部分显影。但与其他波长曝光的光刻工艺相比,EUV 光刻也有着诸多的不同。

从化学反应机理来看,EUV 光刻与前代光刻最大的差异是,引发反应的,不仅有光子,还有由 13.5 nm 软 X 射线激发出的二次电子^[6]。EUV 光刻用到的光子能量高达 92 eV,曝光过程中,几乎所有的原子都能吸收 EUV 光子而发生电离,并产生高能量的二次电子(65~87 eV)^[7]和空穴,二次电子可以继续激发光敏剂,形成活性物种。而之前的光刻技术利用 193 nm 或 248 nm 光的曝光过程中,光子只能将光刻胶中的光敏剂分子激发到更高能级的激发态,使光敏剂从激发态开始反应。有研究^[8]结果表明,在 EUV 光照下,某特定光刻胶分子每吸收一个光子可以产生 2.1 个活性物种,这一效率分别是 KrF 光刻和 ArF 光刻的 6 倍和 15 倍。由于在光刻胶材料中有二次电子的产生,EUV 光刻在机理上与电子束光刻有相近之处。因为商用 EUV 光刻机价格昂贵,对光刻胶材料研发人员开放的同步辐射 EUV 干涉线站机时有限,所以近年来,在 EUV 光刻胶的研发过程中也常利用电子束光刻开展相关机理、工艺研究和基本性能的评测,本文也将介绍一些尚未实际应用于 EUV 光刻但已有电子束光刻研究结果的光刻胶。

另外,光刻胶对深紫外、紫外光的吸收能力主要与分子结构有关,而对 EUV 光的吸收能力不仅与分子结构有关,还与构成材料分子的元素相关。图 1^[9]为不同元素对 EUV 光的吸收截面。从图中可见,在有机物常见元素中,C、H 对 EUV 光的吸收较弱,而 O 对 EUV 光吸收较强;此外,一些金属元素,如 Zn、Hf、Sn 等对 EUV 光的吸收截面远大于上述

图1 不同元素对 EUV 的吸收截面图^[9]Fig. 1 Atomic absorption cross sections at EUV of different elements^[9]

元素。

关于光刻胶膜对 EUV 光的吸收能力,研究人员的观点曾发生过较大的转变。刚开始研究人员认为光刻胶应对 EUV 尽量透明,以便 EUV 光可以顺利穿透光刻胶膜^[10-12]。对于紫外、深紫外光刻来说,如果光子不能穿透胶膜,则会大大降低光刻的对比度,即开始曝光剂量和完全曝光剂量之间存在较大的差值,从而使曝光边界处图案不够陡直。所以,早期的 EUV 光刻胶研发通常会在分子结构中引入 Si、B 等 EUV 吸收截面较小的元素,而避免使用 F 等 EUV 吸收截面较大的元素。随后研究人员又发现,即使是对 EUV 光吸收较强的主体材料,还是“过于透明”了,以至于 EUV 光刻的灵敏度难以提高。因此,科研人员开始转向寻求吸收更强的主体材料,研发出了一系列基于金属元素的有机-无机杂化光刻胶。

从光刻设备角度来看,EUV 光刻与其他波长光刻最关键的两点差异是光源强度和散粒噪声。尽管有多种方式可获得 EUV 光^[13],商用 EUV 光刻机使用的是激光激发的等离子体(LPP)发光,其输出功率曾长期是制约 EUV 光刻技术商用的瓶颈问题^[14];另外,EUV 光刻使用的是反射镜成像系统^[15],而非传统的透过折射镜片组^[16-17],且效率不高^[18]。因此在 EUV 光刻发展的早期,通常都要求 EUV 光刻胶具有较高的灵敏度。同时,EUV 光子能量(约为 92 eV)远高于以前几代光刻技术光源的光子能量(是 193 nm 光子能量的 14.4 倍),也就是说,对于同样的曝光能量,光子数目远少于前几代的光刻技术,这就导致散粒噪声大大增加,从而造

成线宽/线边缘粗糙度的升高^[19-21]。而灵敏度过高并不利于克服散粒噪声的影响,所以随着 EUV 光源功率不断提升,业界对 EUV 光刻胶的要求从“提高灵敏度”逐渐变为“牺牲一定程度的灵敏度来降低粗糙度”。

为了解决上述 EUV 光刻面临的新问题,适应 EUV 光刻的新特点,几大类主体材料相继应用于 EUV 光刻的实践之中,常用的策略如下。

1) 提高灵敏度:引入对 EUV 吸收截面大的元素,使用活化能更低的反应基团和量子效率更高的光敏剂,应用化学放大机理;

2) 提高分辨率:减小化合物的体积(即降低化合物的分子量),增强光刻胶对基底的黏附力和本身的刚性;

3) 降低粗糙度:减小化合物的体积或纳米颗粒的尺寸,减少活性物种在体系内部的扩散,降低光刻胶的灵敏度;

4) 提高对比度:降低光刻胶主体材料对光的吸收;

5) 提高抗刻蚀性:引入金属元素或芳香结构;

6) 提高成膜性能:引入非对称、非平面的柔性基团以防止结晶。

可以看到,光刻胶性能常常是各种因素互相制约的,这就要求研发人员勇于另辟蹊径,不断探索新的材料和新的反应及作用机理,以实现光刻性能的全面提升。

3 高分子型光刻胶

高分子化合物是最早被应用为光刻胶的材料。中文“光刻胶”的“胶”字最初对应于“橡胶”,而直至今日英文中也常将光刻胶主体材料称为“resin”(树脂),其背后的缘由可见一斑。按照反应机理,高分子光刻胶基本可以分为两类:化学放大光刻胶(CAR)和非化学放大光刻胶(non-CAR)。

化学放大机理最初由美国 IBM 公司的 Ito 等^[22-23]于 1985 年提出,后来被广泛应用于 KrF 及更先进的光刻工艺中。化学放大光刻胶的光敏剂为光致产酸剂,主体材料中具有在酸作用下可以离去的基团,如叔丁氧羰基(*t*-Boc)酯、金刚烷酯等。在光照下,光致产酸剂生成一分子的酸,使一个离去基团发生分解反应,原本的酯键变成羟基(通常是酚羟基),同时又产生一分子的酸;新产生的酸可以促使另一个离去基团发生反应;如此往复,形成链

式反应。图 2^[24]给出了一种 *t*-Boc 保护的聚对羟基苯乙烯光刻胶的化学放大反应机理。这样就使得一个光酸催化多个反应位点,形成“放大”作用,起到了提高反应效率的作用。产酸剂产酸是在曝光

过程中发生的,而酸催化的链式反应则是热反应,酸的扩散也需要热的作用,因此化学放大胶通常都需要后烘工艺。所有不涉及上述酸催化链式反应的光刻胶,都称为非化学放大光刻胶。

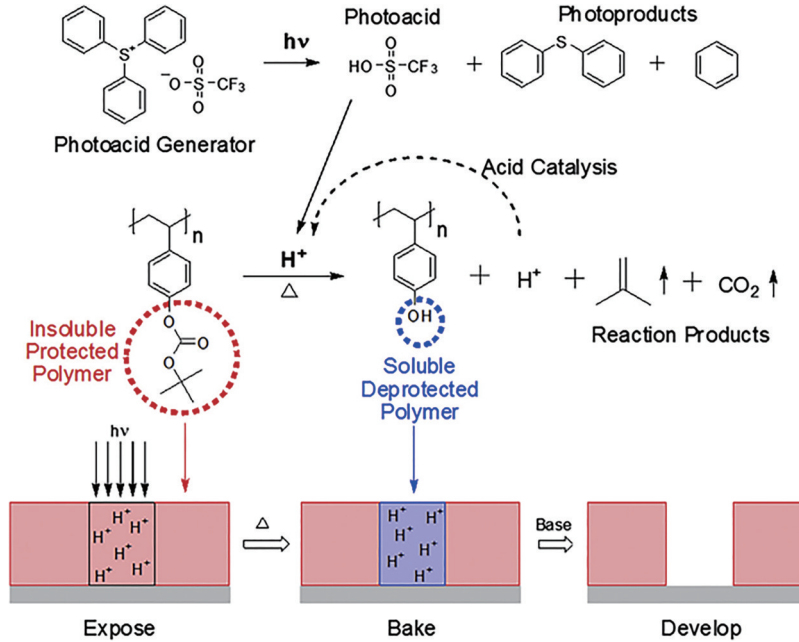


图 2 化学放大光刻胶的反应机理^[24]

Fig. 2 Mechanism of CAR^[24]

值得注意的是,化学放大光刻胶和非化学放大光刻胶并非局限于高分子光刻胶体系,下文叙述的单分子树脂光刻胶、有机-无机杂化光刻胶同样适用这种分类方法。

3.1 非化学放大型高分子光刻胶

由于非化学放大光刻胶早于化学放大光刻胶出现,高分子光刻胶早于其他种类的光刻胶出现,所以最先应用于 EUV 光刻实验的是非化学放大型高分子光刻胶。根据反应机理的不同,又可分为断链机理、交联机理、侧基极性改变机理等。

3.1.1 基于断链机理的非化学放大型高分子光刻胶

最先应用于 EUV 光刻的光刻胶为聚甲基丙烯酸

酯(PMMA)。PMMA 曾广泛应用于 193 nm 光刻和电子束光刻工艺中,前者为 EUV 的前代技术,后者的反应机理与 EUV 光刻有较多的相似点。PMMA 具有较高的透光性和成膜性、较好的黏附性,通常应用为正性光刻胶。光子作用下,PMMA 发生主链碳-碳键或侧基酯键的断裂,形成小分子化合物^[25-26],溶于显影液(如甲基异丁酮和异丙醇混合溶剂),如图 3 所示。

早在 1974 年,Thompson 等^[27]就利用 PMMA 作为光刻胶,研究了其 EUV 光刻性能。随后,PMMA 成为了重要的工具光刻胶。1983 年,Joy^[28]以 PMMA 作为模型化合物,利用蒙特卡罗方法计算了 EUV 光刻的空间分辨率。1989 年,Kurihara 课题

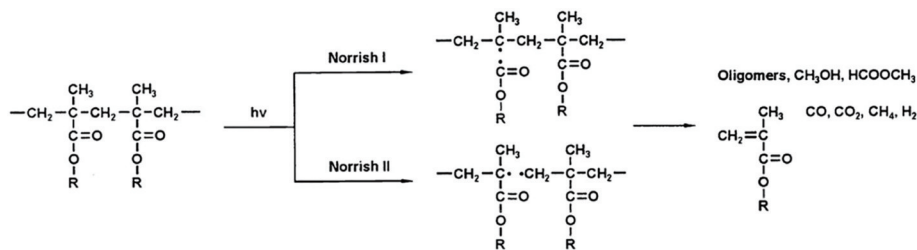


图 3 PMMA 在光照下发生光化学反应机理示意图^[26]

Fig. 3 Mechanism of the PMMA photochemical reaction^[26]

组^[29]利用 PMMA 评测了光学器件,并测试了 EUV 光对 PMMA 膜的穿透性。1990 年, Windt 课题组^[30]利用 14 nm EUV 光对 PMMA 光刻胶进行光刻,获得了 50 nm 的线条,如图 4 所示。2001~2004 年, Bokor 课题组^[31-33]利用 PMMA 光刻胶、Shipley 公司早期工具光刻胶 EUV-2D 先后评测了其自制的 EUV 光刻设备和美国先进光源(Advanced Light Source)的 EUV 光刻线站的性能。可见,在 EUV 光技术发展早期,PMMA 光刻胶对 EUV 光刻设备的调试、测试起了重要作用。但是 PMMA 的曝光机理不涉及化学放大过程,因此其灵敏度较差,而早期制约 EUV 光刻技术发展的瓶颈问题之一便是曝光光源功率很小,因而以 PMMA 为代表的非化学放大型光刻胶一度被化学放大型光刻胶取代。

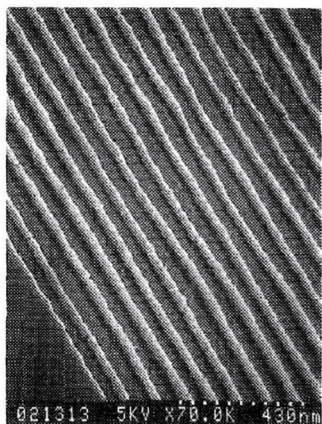


图 4 利用 PMMA 光刻胶获得的 EUV 光刻图案^[30]

Fig. 4 EUV lithography patterns of PMMA photoresist^[30]

近年来,随着 EUV 光源功率提高,制约 EUV 光刻胶发展的瓶颈已经从灵敏度变为粗糙度。化学放大光刻胶涉及酸扩散过程,会直接影响光刻胶的粗糙度和分辨率;再加上 EUV 光刻特有的散粒噪声问题,过高的灵敏度反而可能成为弊端。因此,一度沉寂的非化学放大光刻胶又重新受到重视。

在 PMMA 基础之上,研发人员开发了一系列光反应机理类似的链断裂型光刻胶。由于 PMMA 的灵敏度过低,因此灵敏度仍然是制约其应用的重要问题。研究者们主要通过两种方法来改善其性能:在光刻胶主体材料的主链或侧基中引入对 EUV 光吸收更强的原子,如 F、S、O 等,以及利用更容易发生断链过程的高分子作为骨架。

目前广泛使用的 ZEP 光刻胶即采用了前一种策略。日本瑞翁公司开发的 ZEP 光刻胶最初用于电子束光刻,常用的商用品种 ZEP520A 为 α -氯丙烯

酸甲酯和 α -甲基苯乙烯的 1:1 共聚物^[34]。氯原子的引入可提高灵敏度,此外苯乙烯部分也可有效提高抗刻蚀性和玻璃化转变温度。

采用后一种策略时,常用的高分子主链有聚碳酸酯和聚砜。2010 年,美国纽约州立大学的 Brainard 课题组^[35]报道了一系列以聚碳酸酯高分子为主体材料的光刻胶,高分子主链中具有二级或三级烯丙酯结构[图 5(a)],可在酸催化下裂解形成双键和羧酸。此外,他们还在高分子中引入了芳香基团,以增强其抗刻蚀性。最终可获得 36 nm 线宽、占空比为 1:1 的线条,22.5 mJ·cm⁻² 的剂量下可获得线宽为 26 nm 的线条。同年,澳大利亚昆士兰大学的 Whittaker 课题组^[36]也报道了聚碳酸酯类非化学放大光刻胶[图 5(b)],结构中引入了稠环结构以提高玻璃化转变温度和抗刻蚀性。该光刻胶的产气成分主要为二氧化碳和一氧化碳,最终可获得宽度为 28.6 nm 的光刻线条,最高灵敏度可达 10 mJ·cm⁻²。

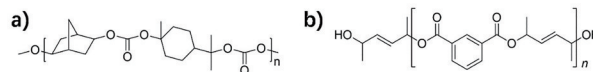


图 5 聚碳酸酯型光刻胶。(a)文献[35];(b)文献[36]

Fig. 5 Polycarbonate photoresists. (a) Photoresists in Ref. [35]; (b) photoresists in Ref. [36]

2011 年,Whittaker 课题组^[37]又使用聚砜高分子[图 6(a)]作为主体材料,制备了链断裂型非化学放大光刻胶。聚砜与聚碳酸酯类似,主链比 PMMA 更容易断裂,因此该光刻胶的灵敏度更高。但较高的反应活性也降低了其稳定性,因此 Whittaker 课题组^[38]又利用原子转移自由基聚合法(ATRP)制备了一种 PMMA-聚砜复合高分子,主链为聚砜,支链为 PMMA,呈梳形结构[图 6(b)]。PMMA 的加入增强了光刻图形的完整性,可获得 30 nm 线宽、占空比为 1:1 的线条,最高分辨率可达 22.5 nm,灵敏度可达 4~6 mJ·cm⁻²。不过聚砜在曝光时会分解出二氧化硫和

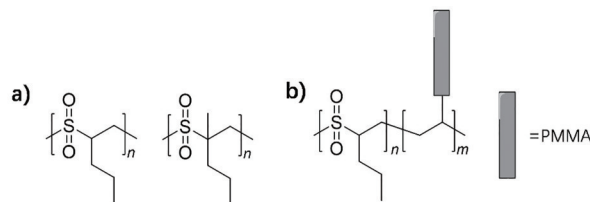


图 6 聚砜光刻胶。(a)聚砜高分子^[37]; (b)聚砜-PMMA 高分子^[38]

Fig. 6 Polysulfone photoresists. (a) Polysulfone polymers^[37]; (b) polysulfone-PMMA polymers^[38]

烯烃碎片,产气量较大。

3.1.2 基于交联机理的非化学放大型高分子光刻胶

2008年起,日本大阪府立大学的 Okamura 课题组^[39-41]利用聚对羟基苯乙烯衍生物来构造非化学放大型光刻胶。他们制备了对羟基苯乙烯单元和含有光敏基团的对磺酰胺苯乙烯单元的共聚物,作为光刻胶的主体材料,如图 7(a)^[39]所示。光照下,光敏剂产生自由基,使对羟基苯乙烯链之间发生交联反应,可作为 EUV 负性光刻胶使用。随后,他们又在对羟

基苯乙烯高分子上修饰烯烃或炔烃基团[图 7(b)~(d)],体系中加入多巯基化合物作为交联剂[图 7(f)、(g)],以及光照下可以产生自由基的引发剂[图 7(e)],构建了光引发硫醇-烯烃加成反应体系^[40-41],该体系同样可以作为 EUV 负性光刻胶使用。值得指出的是,上述工作使用的对羟基苯乙烯衍生物的分子量均比较小,有助于提高光刻胶的分辨率。由于均为自由基反应,光刻过程的产气量也明显小于一般的光刻胶体系。

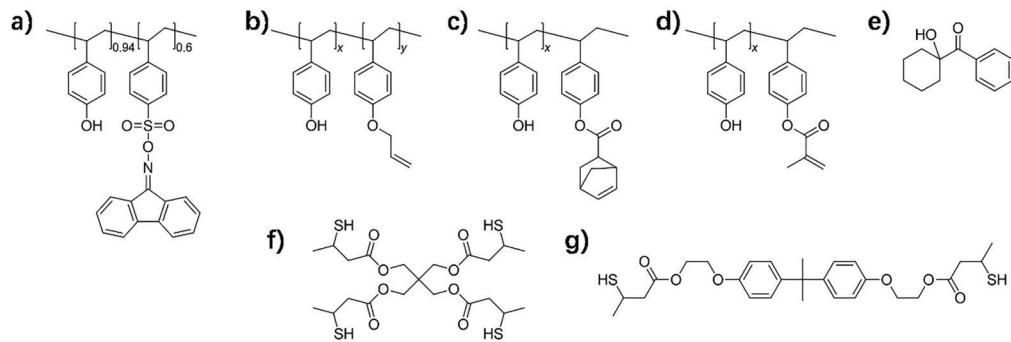


图 7 基于聚对羟基苯乙烯衍生物的非化学放大型光刻胶^[39-40]。(a) 含光敏基团的主体材料;(b)~(d) 含烯烃或炔烃基团的主体材料;(e) 自由基引发剂;(f) (g) 多巯基交联剂

Fig. 7 Non-CARs based on Poly-*p*-hydroxystyrene derivatives^[39-40]. (a) Matrix materials with photosensitive groups; (b)~(d) Matrix materials with olefinic or alkynyl groups; (e) free radical initiators; (f) (g) multi-mercapto crosslinkers

3.1.3 基于侧基极性改变机理的非化学放大型光刻胶

此外,2014年,印度理工学院曼迪分校的 Gonsalves 课题组^[42]将硫鎓离子连接在侧基上,构造了一系列非化学放大型光刻胶。该光刻胶主链为聚甲基丙烯酸甲酯,侧基连接二甲基苯基硫鎓盐作为光敏基团,甲基作为惰性基团,咪唑或苯甲酸作为增黏基团,如图 8 所示。二甲基苯基硫鎓盐通常用来作为化学放大光刻胶的光致产酸剂,

Gonsalves 课题组也曾利用此策略构建了化学放大光刻胶体系(详见 3.2.3 节),而在本工作中,研发人员利用 EUV 光照后硫鎓离子转变为硫醚、从而溶解性发生改变的性质,将其用作非化学放大型负性光刻胶。利用碱性水性显影液(TMAH 溶液)可将未曝光区域洗脱,而曝光区域无法洗脱。硫离子对 EUV 光的吸收比碳和氢要强,因此可获得较高的灵敏度,并可得到 20 nm 线宽、占空比为 1:1 的光刻图案。

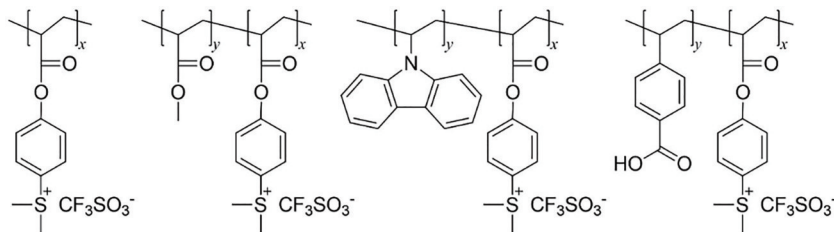


图 8 侧基连接硫鎓离子的非化学放大型光刻胶^[42]

Fig. 8 Non-CARs with side-linked sulfonium ions^[42]

3.2 化学放大型高分子光刻胶

3.2.1 环境稳定的化学放大型光刻胶

最先被广泛应用的化学放大型 EUV 光刻胶是环境稳定的化学放大型光刻胶(ESCAP),该理念由

IBM 公司的光刻胶研发团队于 1994 年提出^[43],随后 Shipley 公司也开展了系列研究^[44]。ESCAP 光刻胶由对羟基苯乙烯、苯乙烯、丙烯酸叔丁酯共聚而成(图 9),其酸敏基团丙烯酸叔丁酯发生反应需要的

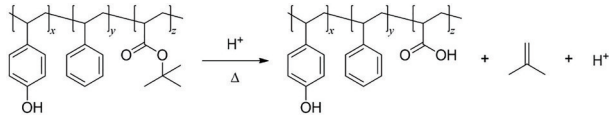


图9 ESCAP光刻胶主体材料结构式及其酸催化反应过程^[44]
Fig. 9 Matrix materials of ESCAP photoresist and their acid-catalyzed reaction^[44]

活化能较高,因此对环境相对稳定,具有保质期长、后烘温度窗口大、升华物少、抗刻蚀性好等优点,后广泛应用于 248 nm 光刻。

1999年,时任 Shipley 公司研发人员的 Brainard 等^[45-46]将其应用于 EUV 光刻,他们在 19 种 ESCAP 光刻胶中筛选出性能最优的编号为 2D 的 EUV 光刻胶。通过美国桑迪亚国家实验室研制的 Sandia 10XI EUV 曝光工具[曝光波长为 13.4 nm,数值孔径(NA)为 0.088 或 0.1],可获得密集线条的最高分辨率达 70 nm,线宽为 100 nm 时 LER 为 5.3 nm [图 10(a)],线宽为 80 nm 时 LER 为 7.5 nm。该光

刻胶即为 Shipley 公司推出的工具型 EUV 光刻胶 EUV-2D。它取代 PMMA 成为 EUV 光刻设备的测试用光刻胶,直至 2005 年。

2005年,Brainard 团队利用美国先进光源的高数值孔径微观曝光工具(MET@ALS)评价了 Rohm and Haas 公司(其前身为 Shipley 公司)研发的新型 ESCAP 光刻胶 MET-1K,并将其与先前的 EUV-2D 光刻胶相比较^[47-49]。与 EUV-2D 相比, MET-1K 添加了更多的防酸扩散剂。使用 0.3NA 的 EUV 曝光工具,在 90~50 nm 区间, EUV-2D 和 MET-1K 的图形质量都比较好;但当线宽小于 50 nm 时, EUV-2D 出现明显的线条坍塌现象 [图 10(b)],而 MET-1K 则直到 35 nm 线宽都能保持线条完整 [图 10(c)、(d)]。在 45 nm 线宽时, MET-1K 仍能获得较好的粗糙度, LER 达到 6.3 nm。可见 MET-1K 的光刻性能要显著优于 EUV-2D。从此, MET-1K 逐渐代替 EUV-2D,成为新的 EUV 光刻设备测试用光刻胶。

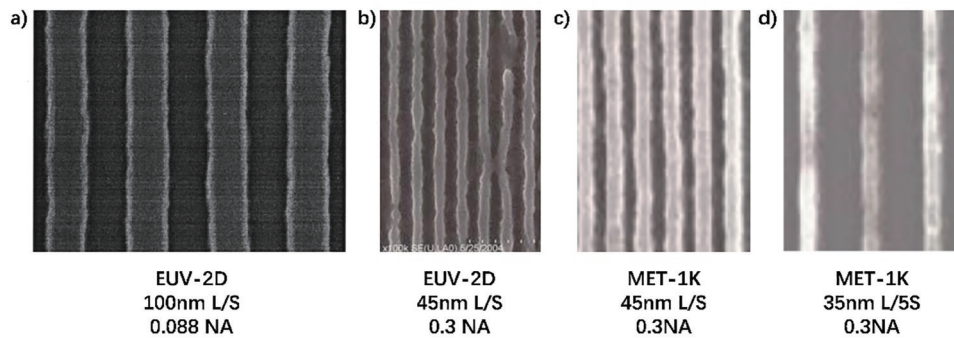


图 10 EUV-2D 和 MET-1K 的 EUV 光刻图案^[49]。(a) (b) EUV-2D; (c) (d) MET-1K

Fig. 10 EUV lithography patterns of EUV-2D and MET-1K^[49]. (a) (b) EUV-2D; (c) (d) MET-1K

此类光刻胶主链除了可以使用 248 nm 光刻常用的聚对羟基苯乙烯体系,还可以使用 193 nm 光刻常用的聚甲基丙烯酸酯体系。2009年,日本可乐丽公司的 Aratani 等^[50]将氧族元素(即 O 和 S)引入聚甲基丙烯酸酯主链,制备了一系列新型共聚物,如图 11 所示。由于 O、S 等元素对 EUV 光的吸收更强,因此此类化合物的灵敏度更高,甚至可达

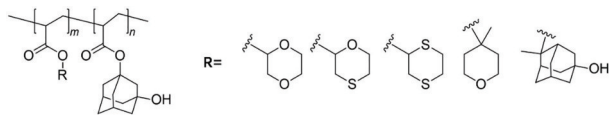


图 11 侧基连接含氧族元素离去基团的聚甲基丙烯酸酯光刻胶^[50]

Fig. 11 Polymethacrylate photoresists with side-linked leaving groups containing oxygen^[50]

1.0 mJ·cm⁻²。

3.2.2 低活化能的化学放大光刻胶

在 KrF 光刻时期,与 ESCAP 同期发展起来的还有具有低活化能的酸致脱保护基团的光刻胶,业界通称低活化能胶或低温胶。与 ESCAP 相比,低活化能胶无需高温后烘,曝光能量宽裕度较高,最初由日本的和光公司和信越公司开发^[2],1993年,IBM 公司的 Lee 等^[51]也研发了相同机理的光刻胶 KRS 系列,商品化版本由日本的 JSR 公司生产。其结构通常为缩醛基团部分保护的羟基苯乙烯,反应机理如图 12 所示。2004年,IBM 公司的 Wallraff 等^[52-53]利用电子束光刻比较了 KRS 光刻胶(KRS-XE2)和 ESCAP 在 50 nm 线宽以下的光刻性能,预示了其在 EUV 光刻中应用的可能性。次年,IBM

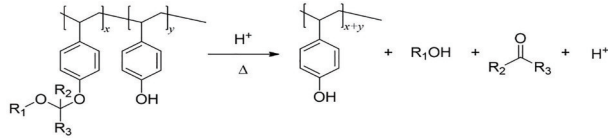
图 12 低活化能光刻胶结构式及其酸催化反应过程^[51]

Fig. 12 Low activation energy photoresists and their acid-catalyzed reaction^[51]

公司的 Naulleau 等^[54]利用 MET@ALS 评测了 KRS

光刻胶的 EUV 性能,可获得线宽 35 nm、占空比 1:1 的图案和线宽 28.3 nm、占空比 1:4 的图案(图 13)。不过, KRS 在曝光过程中需要有少量的水参与,因此其曝光设备中需要引入水蒸气。由于 EUV 光刻需要在高真空环境中进行,任何气体的引入都会导致真空环境的破坏、光路和掩模版的污染,所以尽管 KRS 呈现出比 MET-1K 更高的分辨率,但依然未能广泛应用于 EUV 光刻技术中。

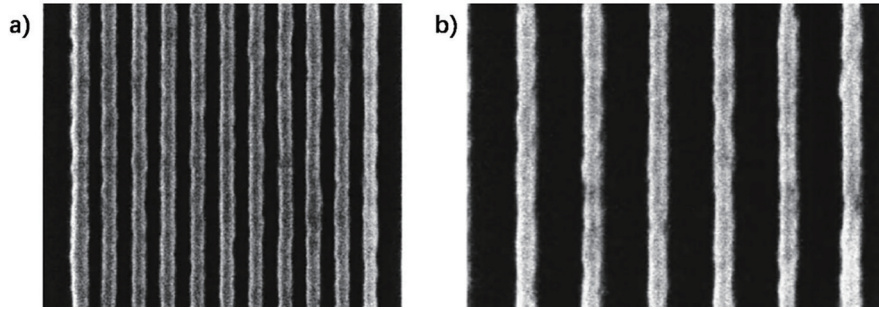
图 13 KRS 光刻胶的 EUV 曝光图案^[54]。(a) 35 nm 线宽,占空比 1:1;(b) 28.3 nm 线宽,占空比 1:4

Fig. 13 EUV patterns of KRS photoresists^[54]. (a) 35 nm linewidth, 1:1 duty cycle; (b) 28.3 nm linewidth, 1:4 duty cycle

3.2.3 侧基键合光致产酸剂的化学放大型光刻胶

上述两种化学放大型光刻胶基本沿用了 KrF 光刻胶的材料,随着 EUV 光刻技术的不断进展,旧材料已不能满足需求。化学放大型光刻胶体系中有一个比较大的问题,就是光酸的扩散。光酸的扩散会增加光刻图案的粗糙度,进而影响光刻的分辨率。而将光致产酸剂与光刻胶主体材料聚合,则有可能解决这一问题。此外,光致产酸剂(特别是离子型光致产酸剂)的化学结构与主体材料相差较大,极易在成膜时发生聚集,导致微区分相现象;而光致产酸剂与光刻胶主体材料共价键合后,分布均匀性可以得到显著改善,这也有利于获得质量更好的光刻图案。

2005 年起, Gonsalves 课题组将阳离子基团(硫

鎇盐等)修饰的甲基丙烯酸酯与其他光刻胶单体共聚,制备了一系列侧基连接光致产酸剂的光刻胶[图 14(a)],聚合物中金刚烷基团的引入可以有效提升抗刻蚀性^[55]。这类材料与主体材料和产酸剂简单共混的配方相比,呈现出更高的灵敏度和对比度。2009 年起, Thackeray 等^[56-57]则将阴离子基团连接在聚合物主链上[图 14(b)],通过 EUV 曝光可以得到的光刻图形分辨率为 22 nm 光刻图形,其对应的灵敏度和线边缘粗糙度分别为 $12 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 4.2 nm。2011 年,日本富士胶片的 Tamaoki 等^[58]也报道了一系列对羟基苯乙烯型主链键合光致产酸剂的高分子光刻胶,并研究了不同产酸剂基团、高分子组成对分辨率、灵敏度和粗糙度的影响,最高分辨率可达 17.5 nm。

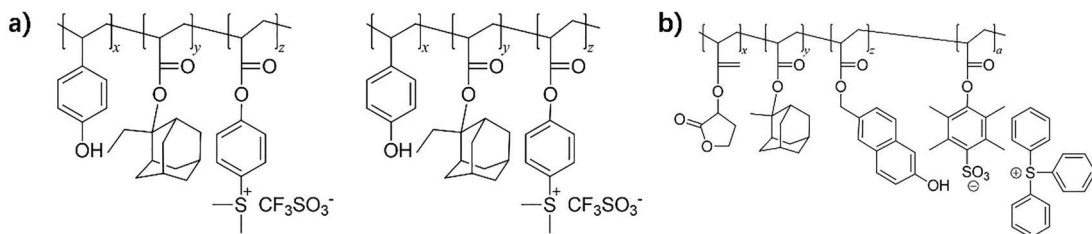
图 14 侧基连接产酸剂的高分子光刻胶。(a) 阳离子^[55];(b) 阴离子^[56]

Fig. 14 Polymeric photoresists with side-linked photoacid generators. (a) Cation^[55]; (b) anion^[56]

3.2.4 光敏化化学放大型光刻胶

由于早期制约 EUV 光刻发展的技术瓶颈之一

是光源功率太小,因此,在不牺牲其他光刻性能的前提下提高 EUV 光刻胶的灵敏度一直是科研人员

的工作重点。为了解决这一问题,2013年,大阪大学的 Tagawa 等^[59-61]提出了光敏化化学放大光刻胶 (PSCAR™)。与其他 EUV 化学放大光刻胶不同的是,PSCAR 体系除了需在掩模下进行产生图案的 EUV 曝光,还要在 EUV 曝光之后进行 UV 整片曝光,其工艺流程如图 15 所示。PSCAR 体系中除了有主体材料、光致产酸剂,还包括光敏剂前体。图 16 给出了一种模型光敏剂前体的结构,它本身对 UV 光没有吸收,但在酸性条件下可以转化为光敏剂,对 UV 光有吸收。在 EUV 图形曝光工序中,光致产酸剂产生光酸,这些光酸一方面可以与光刻胶

主体材料的离去基团反应,另一方面也可使光敏剂前体变为光敏剂[如图 17 中(2)所示]。EUV 曝光结束后,曝光区域富集了大量的光敏剂。再进行 UV 整片曝光,此时,只有富集了光敏剂的区域可以吸收 UV 光,光敏剂作为天线,使胶膜中的光致产酸剂继续产生光酸;与之相对地,EUV 曝光过程中未曝光区域由于仅有对 UV 光透明的光敏剂前体,对 UV 光同样没有吸收的光致产酸剂无法形成光酸,进而无法发生光化学反应(图 17)。接着,仅需像其他的化学放大光刻胶一样,进行后烘、显影即可得到光刻图形。

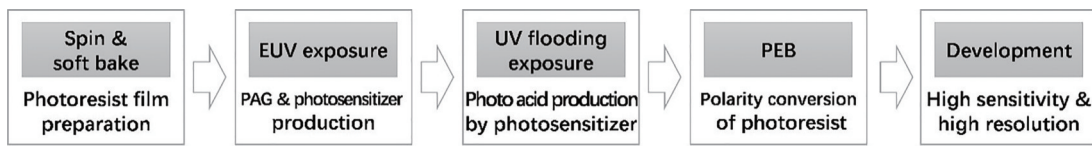


图 15 PSCAR 光刻工艺流程图^[59]

Fig. 15 Process flow of PSCARs^[59]

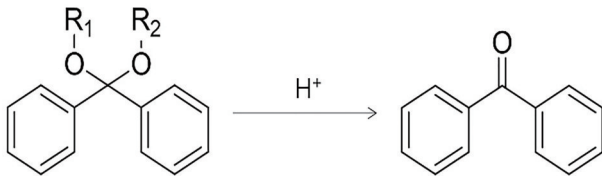


图 16 PSCAR 光敏剂前体变为光敏剂的原理^[61]

Fig. 16 Mechanism of the generation of photosensitizers from

与 EUV 光源相比,UV 光源更容易实现较高的功率;但 UV 曝光不能满足高分辨线条的形成条件。

因此 PSCAR 实际上是利用 EUV 曝光形成图案,再用 UV 曝光增加光反应的程度,从而实现提高 EUV 曝光灵敏度的效果。

在最初的 PSCAR 体系基础之上,Tagawa 课题组^[62]还开展了一系列相关研究,并通过在体系中引入对 EUV 光敏感的光可分解碱,开发出了 PSCAR 1.5^[63],引入对 UV 光敏感的光可分解碱,开发出了 PSCAR 2.0^[64]。光可分解碱的引入可以减少酸扩散,使 PSCAR 光刻胶体系的对比度大大提高,粗糙度大大降低,也进一步提高了光刻胶的灵敏度。

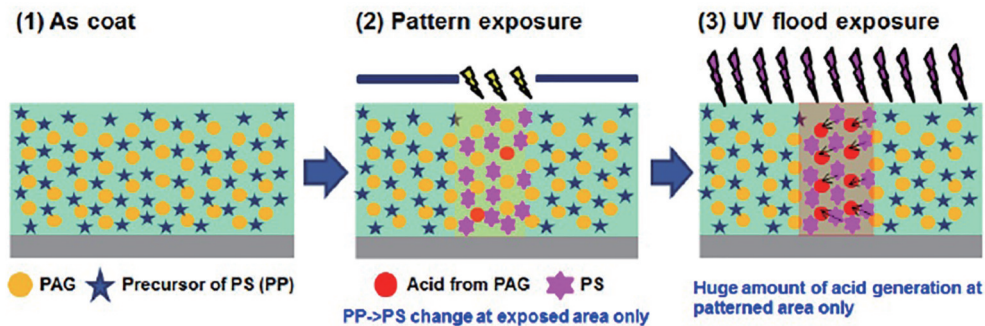


图 17 PSCAR 体系的光化学反应原理^[61]

Fig. 17 Mechanism of photochemistry reaction in PSCARs^[61]

4 单分子树脂(分子玻璃)型光刻胶

尽管高分子体系一直是前代光刻胶的发展路线,但随着光刻波长进展到 EUV 阶段,高分子体系的缺点逐渐显露出来。高分子化合物的分子量通

常较大,链段容易发生纠缠,因此想要实现高分辨率、低粗糙度的光刻线条,必须降低分子量,从而减少分子体积。随着光刻线条越来越精细,光刻胶的使用者对光刻胶的性能要求也越来越高,其中重要的一条便是光刻胶的质量稳定性。由于高分子合

成很难确保分子量分布为 1, 不同批次合成得到的主体材料都会有不同程度的成分差异, 这就使得高分子光刻胶难以低成本地满足关键尺寸均一性等批次稳定性要求。

因此, 研发人员将目光投向了小分子。小分子的分子量通常小于聚合物, 体积也小于聚合物, 相对容易实现高分辨率、低粗糙度的图案(图 18); 而且制备工艺通常为多步骤的有机合成, 容易控制纯度, 可以解决高分子材料面临的质量稳定性问题。与高分子材料相比, 小分子材料的缺点是难以配制黏度较高的溶液, 从而难以实现厚膜样品的制备。但自从 ArF 光刻工艺以来, 光刻胶膜

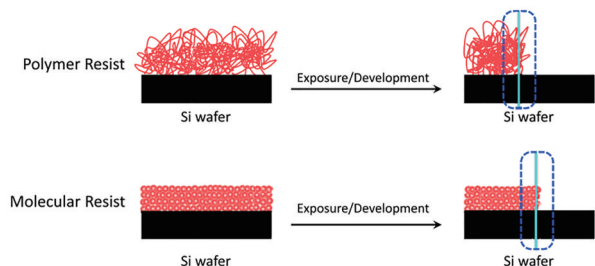


图 18 高分子光刻胶和单分子树脂光刻胶的粗糙度对比示意图^[24]

Fig. 18 Comparison of roughness between polymer photoresists and single molecule resin photoresists^[24]

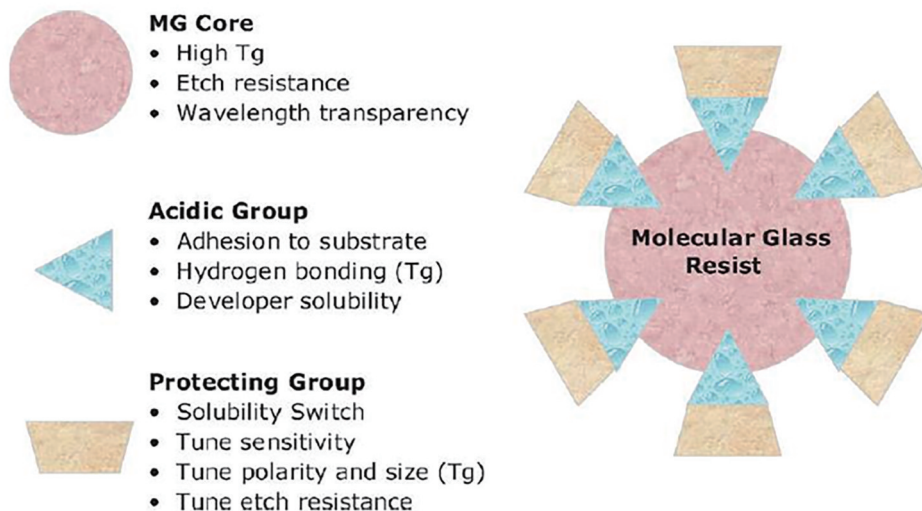


图 19 化学放大型单分子树脂光刻胶分子模型^[68]

Fig. 19 Model of single-molecule resin CAR^[68]

4.1 枝状单分子树脂光刻胶

最先发展起来的单分子树脂材料是具有三苯基取代核心的枝状分子。三苯基取代核心具有刚性的非平面结构, 不易结晶且性质稳定, 具有较高的玻璃化转变温度。1996 年, 日本大阪大学的

Shirotta 课题组^[69]首度发表了单分子树脂材料作为光刻胶的报道。他们制备的枝状小分子 TsOTPB 和 ASITPA 可作为非化学放大型光刻胶, 利用电子束光刻形成线条。TsOTPB 在曝光过程中分解, 可形成 150 nm 宽的正性线条; ASITPA 在曝光过程中

的厚度已经在 200 nm 以下, 小分子材料完全可以满足要求。作为光刻胶主体材料的小分子应满足光刻胶的成膜要求, 即可以在基底表面形成均一的、各向同性的薄膜, 而不能发生结晶过程。因此此类小分子没有熔点, 而是与高分子类似, 存在玻璃态到高弹态或黏流态的转变, 所以早期的文献中通常称这种材料为“分子玻璃”(MG)^[65]; 而依据此类材料的化学本质, 即由单一结构的分子组成, 称其为“单分子树脂”更加合理。此外, 单分子树脂材料还应该具有较高的玻璃化转变温度和热稳定性, 以满足光刻胶的前烘和后烘需求。

常见的单分子树脂化合物的分子拓扑结构有枝状(或星形)、环状(包括梯形)、螺环状以及四面体结构等^[66]。其核心结构通常为具有非对称、非平面的组分。对于化学放大光刻胶, 芳香环上会连有酸敏离去基团保护的酸性官能团, 如图 19 所示。非对称、非平面结构可以防止体系因 π - π 堆积而结晶^[67-68], 芳香环的刚性可以确保光刻胶具有较好的热稳定性、玻璃化转变温度和抗刻蚀性, 酸敏可离去基团则可在光酸的作用下使酸性官能团裸露出来, 实现溶解性的改变。本文将主要介绍两种最主要拓扑结构的单分子树脂光刻胶。

双键聚合,可形成 70 nm 宽的负性线条。随后,他们^[70]又在以三苯基苯为核心的树枝状分子末端引入了叔丁氧羰基(*t*-Boc),构建了的正性化学放大光刻胶体系 *p*-BCOTPB 和 BCOQP,灵敏度与原始的材料相比大大提高。*t*-Boc 基团遇到光致产酸剂产生的酸后发生离去反应,露出酚羟基,从而可溶解于碱性显影液中(图 20)。

在 Shirota 等的工作基础之上,2005 年起,美国康奈尔大学的 Ober 课题组^[67, 71-74]将非平面树枝状核心外围连接酸敏基团的策略进一步发展,设计并合成了一系列用于 EUV 光刻的单分子树脂光刻胶(图 21),这些光刻胶分子不再局限于三苯基取代核心,具有更复杂的枝状拓扑结构。三级碳原子的引入使其更不易形成晶体,有助于成膜性能的提高;更复杂的拓扑结构,也便于在分子中设置数量不同的酸敏基团,有利于调节光刻胶的灵敏度。他们研究了后烘温度、显影剂浓度等过程对单分子树脂材料膨胀行为的影响,获得 20 nm 分辨率的 EUV 光刻线条,另外,他们也研究了利用超临界 CO₂ 作为显影剂的可能性。

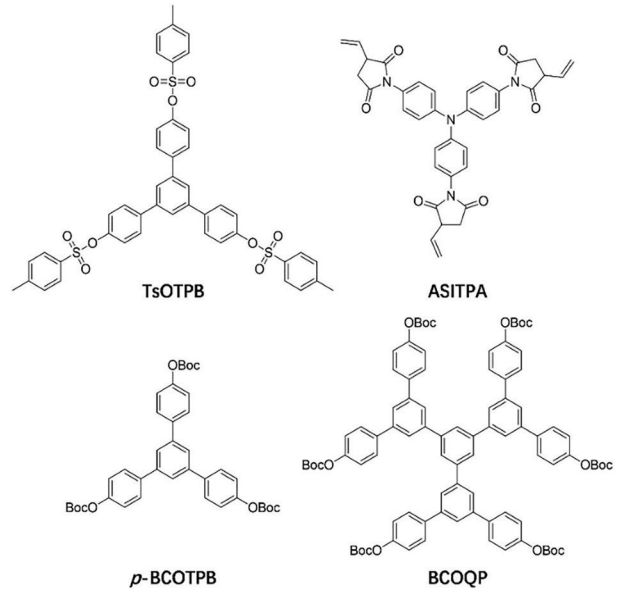


图 20 三苯基取代核心的树枝状单分子树脂^[70]

Fig. 20 Dendritic single-molecule resin with triphenyl core^[70]

三苯基硫鎓盐是常用的 EUV 光刻胶光致产酸剂,也具有枝状结构。佐治亚理工学院的

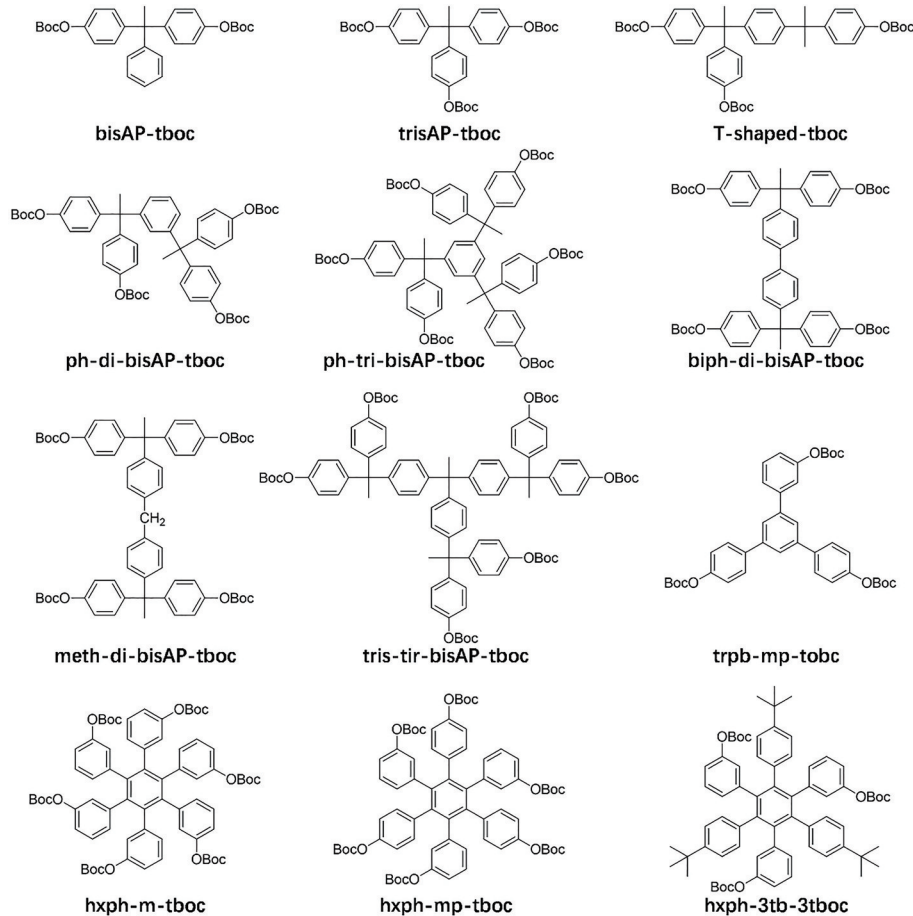


图 21 枝状单分子树脂^[67, 71-74]

Fig. 21 Dendritic single-molecule resin^[67, 71-74]

Henderson 课题组^[75]借鉴主体材料键合光敏材料的思路,制备了一种枝状单分子树脂光刻胶 TAS-tBoc-Ts,如图 22 所示。虽然他们原本是想合成一种化学放大型光刻胶,但根据是否后烘,TAS-tBoc-Ts 既可呈现负胶也可呈现正胶性质。曝光后若不后烘,硫鎇盐光解形成硫醚结构,生成的光酸不扩散,不会引发 *t*-Boc 的离去;曝光区域不溶于水显影液,未曝光区域为离子结构,微溶于水显影液

影液,因而可作为非化学放大型负性光刻胶。曝光后若后烘,硫鎇盐光解产生的酸引发链式反应,*t*-Boc 基团离去露出酚羟基;使用碱性显影液,曝光区域的溶解速率远远大于未曝光区域,因此又可作为化学放大型正性光刻胶。这个工作虽然仅用 DUV 光刻和电子束光刻测试了此类光刻胶的光刻性能,但由于 EUV 光刻机理与电子束光刻的类似性,本工作也为新型 EUV 光刻胶的设计开辟了新思路。

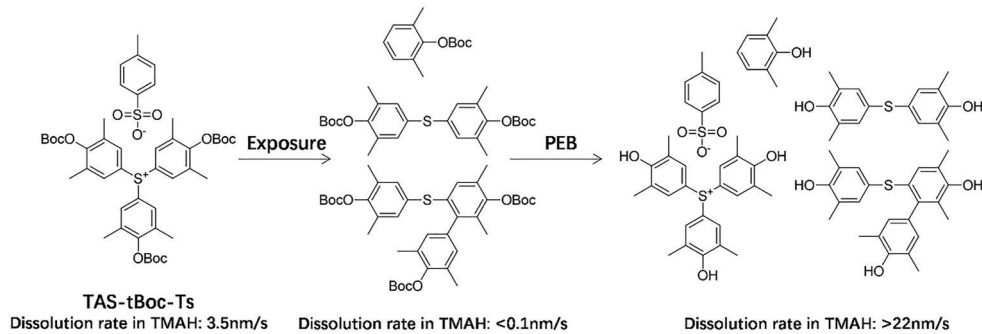


图 22 TAS-tBoc-Ts 单分子树脂光刻胶及其光刻机理^[75]

Fig. 22 TAS-tBoc-Ts single-molecule resin photoresist and its lithography mechanism^[75]

利用基团变化导致光刻胶溶解性变差构建负性光刻胶的,还有日本日立公司的 Kojima 等^[76],他们与日本东京应化工业的研发人员开发了一种枝状单分子树脂分子 3M6C-MBSA-BL (图 23)。3M6C-MBSA-BL 内含有 γ -羟基羧酸基团,在强酸的作用下,可以发生分子内脱水,由易溶于碱性显影液的羧酸变为难溶于羧酸显影液的内酯,因而可作为负胶使用。Kojima 等仅检测了其作为电子束光刻胶的性能,获得了 40 nm 线宽的线条,呈现出较好的抗刻蚀性,但它作为 EUV 光刻胶的能力还有待验证。

解性以外,还可以利用可发生交联反应的酸敏基团实现分子间的交联,从而改变溶解度。Henderson 课题组^[77-79]报道了一系列含有环氧乙烷基团的枝状单分子树脂,如图 24 所示。环氧乙烷基团在酸的作用下发生开环反应再彼此连接,从而可形成交联网状结构,使光刻胶膜的溶解性能大大降低,可作为负性化学放大光刻胶。通过增加体系内的芳香结

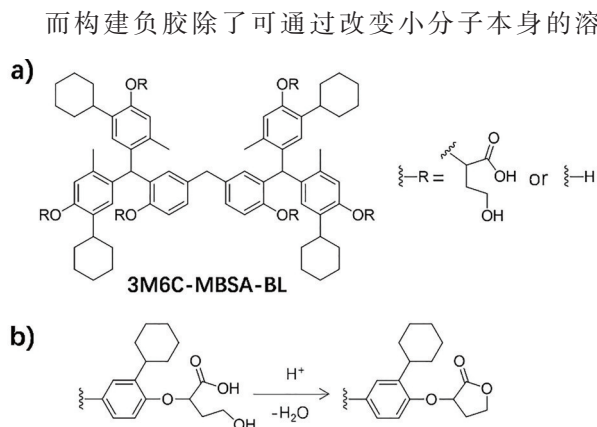


图 23 3M6C-MBSA-BL 单分子树脂^[76]。(a) 结构;(b) 反应机理

Fig. 23 TAS-tBoc-Ts single-molecule resin^[76]. (a) Structure; (b) mechanism

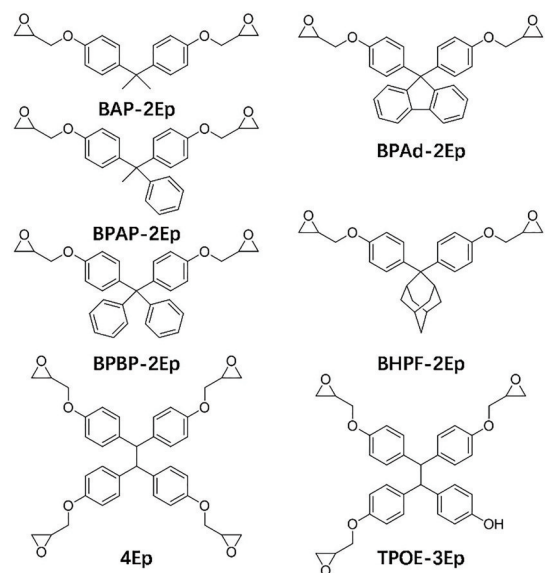


图 24 含有环氧乙烷基团的负性枝状单分子树脂^[77-79]

Fig. 24 Negative-tone single-molecule resin photoresists with ethylene oxide groups^[77-79]

构来进一步破坏分子的平面性,可以获得更好的成膜性和提高玻璃化转变温度;同时,每个分子上的环氧基团从两个增加为四个后,灵敏度提高了,分辨率也有所提高。

4.2 环状单分子树脂光刻胶

除了枝状分子之外,环状单分子树脂近年来也得到了迅速发展。这些单分子树脂的环状结构降低了分子的柔性,从而通常具有较高的玻璃化转变温度和热化学稳定性。由于构象较多,此类分子也难以结晶,往往具有很好的成膜性。

最先将杯芳烃应用于光刻的是东京科技大学的 Ueda 课题组^[80],2002 年起,他们报道了具有间苯二酚结构的杯芳烃[图 25(a)]在 365 nm 光刻中的应用。2007 年,瑞士光源的 Solak 等^[81]利用对氯甲基杯[4]芳烃[图 25(b)]获得了线宽 12.5 nm、占空比 1:1 的密集线条,但由于为非化学放大光刻胶,曝光机理为分子结构被破坏,灵敏度较差,仅为 PMMA 的 1/5。

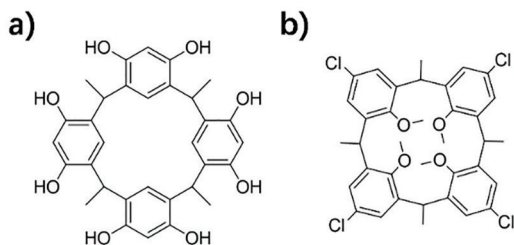


图 25 早期杯芳烃光刻胶。(a) 文献^[80]; (b) 文献^[81]
Fig. 25 Early calixarene photoresists. (a) Photoresists in Ref. [80]; (b) photoresists in Ref. [81]

考虑到杯芳烃化合物的诸多优点,2006 年, Ober 课题组^[82]将其酚羟基用 *t*-Boc 基团部分保护,制备了可在 EUV 光下实现曝光的化学放大型光刻胶,获得了 50 nm 线宽、占空比为 1:2 的光刻线条和 40 nm 线宽的“L”形光刻图形,与非化学放大型杯芳烃光刻胶相比,灵敏度大大提高。随后 Ober 课题组又发展了一系列具有杯芳烃结构的单分子树脂光刻胶,研究了活性基团的数量、非活性基团的种类和数量对玻璃化转变温度、成膜性及光刻性能的影响,并开发了其超临界 CO₂ 显影工艺,如图 26^[73, 83-84]所示。此外,日本三菱瓦斯化学的 Echigo 等^[85]利用乙氧基作为酚羟基的保护基团,制备的杯芳烃化合物可在 17.5 mJ·cm⁻² 剂量下实现 26 nm 线宽的 EUV 光刻图形。

环状单分子树脂中除了杯芳烃类以外,还有一类被称为“水车”(Noria)的光刻胶,该类化合物由戊

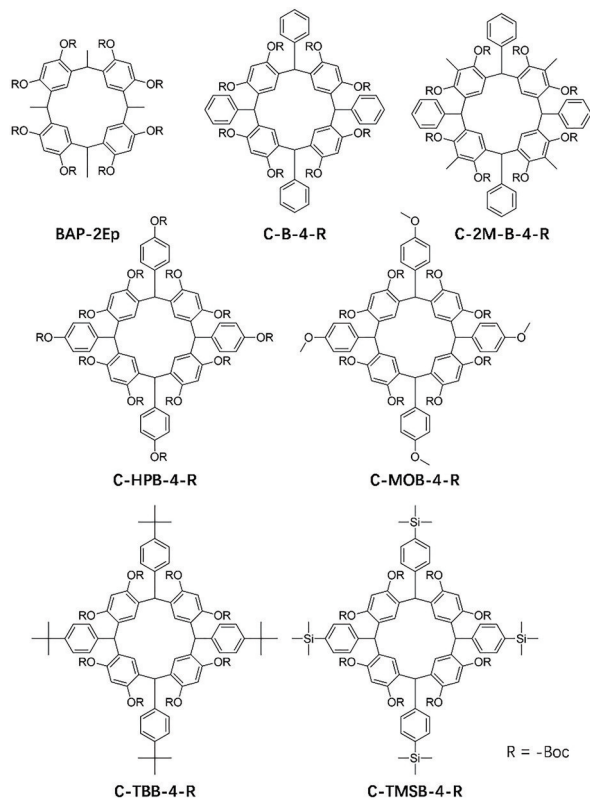


图 26 杯芳烃光刻胶^[84]

Fig. 26 Calixarene photoresists^[84]

二醛和间苯二酚缩合而成,是一种中心空腔的双层环梯状分子,外形像传统的水车(图 27),故得名,最先在 2006 年由日本神奈川大学的 Nishikubo 课题组^[86]报道。随后,日本 JSR 公司的 Maruyama 课题组^[87]将 Noria 改性,通过金刚烷基团保护得到了半周期为 22 nm 的光刻图形。但是这种光刻胶的灵敏度较低、粗糙度较大,仍需进一步改进才能推广应用。

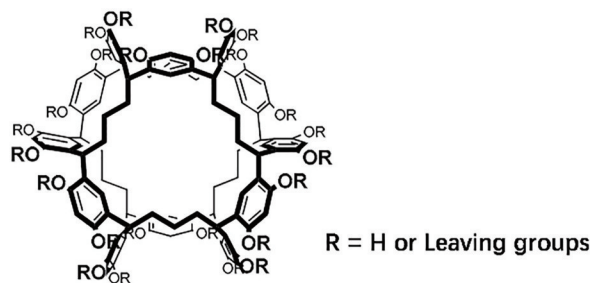


图 27 水车光刻胶^[86]

Fig. 27 Noria Photoresists^[86]

5 有机-无机杂化型光刻胶

无论是高分子型光刻胶,还是单分子树脂型光刻胶,都难以解决 EUV 光吸收和抗刻蚀性两大难

题。如前所述,光刻胶对 EUV 吸收能力的要求曾随着 EUV 光刻技术的进展而发生改变,而由于 EUV 光的吸收仅与原子有关,因而无论是要透过性更好,还是要吸收更强,仅通过纯有机物的分子设计是不够的。若想降低吸收,则需引入低吸收原子;若想提高吸收,则需引入高吸收原子。此外,由于 EUV 光刻胶膜越来越薄,对光刻胶的抗刻蚀能力要求也越来越高,而无机原子的引入可以显著增强光刻胶的抗刻蚀能力。于是针对 EUV 光刻,研发人员设计并制备了一大批有机-无机杂化型光刻胶。这类光刻胶既保留了高分子及单分子树脂光刻胶的设计灵活性和较好的成膜性,又可以调节光刻胶的 EUV 吸收能力,增强抗刻蚀性^[88]。

5.1 含硅或硼的光刻胶

根据不同原子对 EUV 光的吸收截面(图 1)可

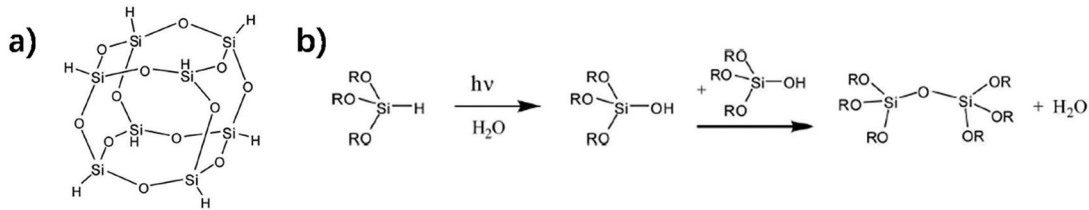


图 28 HSQ 光刻胶。(a) 分子结构^[89]; (b) 反应机理^[90]

Fig. 28 HSQ photoresist. (a) Molecular structure^[89]; (b) reaction mechanism^[90]

不过,尽管 HSQ 可以实现较为优质的 EUV 光刻图案,且具有较高的抗刻蚀性能,但 HSQ 较低的灵敏度无法满足 EUV 光刻的需求,且价格非常昂贵,难以用于商用的 EUV 光刻工艺中。另外,尽管 HSQ 中 Si 含量很高,但由于 O 含量也很高,所以 HSQ 并未展现含 Si 光刻胶对 EUV 光透光性的优势,未能呈现较高的对比度。

因此,研发人员将目光转向侧基修饰的高分子光刻胶。使用含硅、含硼单元代替高分子光刻胶原本的功能性含氧侧基,既可有效降低光刻胶对 EUV 光的吸收,又有助于提高对比度,也可提高抗刻蚀性。

1999 年,美国 3M 公司 Kessel 等^[92]率先制备了侧基含硅的高分子光刻胶 PRB 和 PRC(图 29)。他们利用含硅的酸敏基团代替 *t*-Boc 基团,构建了正性化学放大光刻胶体系。在 EUV 光下,PRC 可在 $\leq 10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的剂量下获得 $0.10 \mu\text{m}$ 的光刻图案。

2002 年起, Ober 课题组合成了一系列侧基带有含硅基团和含硼基团的共聚物,如图 30^[93]所示。两类光刻胶除了满足光刻胶应用的基本理化条件之

知,硅原子和硼原子对 EUV 光的吸收较弱,有助于提高光刻胶薄膜的透明度,从而提高光刻胶的对比度,同时还可增加光刻胶的抗刻蚀性。

应用最广泛的含硅光刻胶为氢倍半硅氧烷(HSQ)光刻胶^[89],其分子结构如图 28(a)所示。HSQ 在吸收光子(或电子)后,硅-氢键断裂,与水分子反应生成硅醇,两个硅醇之间又生成硅-氧-硅键,最终交联形成无法溶解在 TMAH 显影液中的网状结构^[90],如图 28(b)所示。HSQ 广泛应用于电子束光刻中,也可用于 EUV 光刻。2005 年,美国威斯康星大学的 Nealey 等率先将 HSQ 用于 EUV 光刻,得到了线宽为 26.4 nm 、LER 为 5.1 nm 的光刻线条。随后,瑞士光源的 Solak 课题组^[91]利用 HSQ 制备出了 20 nm 的 L/S 密集线条,并通过工艺调整获得了优于 PMMA 光刻胶的灵敏度。

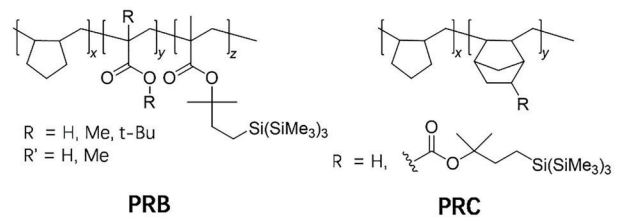


图 29 侧基含硅高分子光刻胶^[92]

Fig. 29 Polymeric photoresist with silicon-containing side group^[92]

外,都具有较高的 EUV 透光性,以及对氧等离子体的抗刻蚀性。其中含硅的光刻胶可获得线宽 180 nm 、占空比 1:1 的密集线条,且具有较高的对比度,抗刻蚀性与酚醛树脂相当;而含硼高分子的光刻性能还有待于进一步优化^[94]。此后, Ober 课题组还报道了一种使用开环异位聚合(ROMP)制备的含硅高分子,此类光刻胶对 EUV 透光度较高,但由于含硅基团的存在,他们在 TMAH 中的溶解性较差,因此需要在显影液中加入 30% 的异丙醇,最终可得到 150 nm 的光刻线条^[95]。

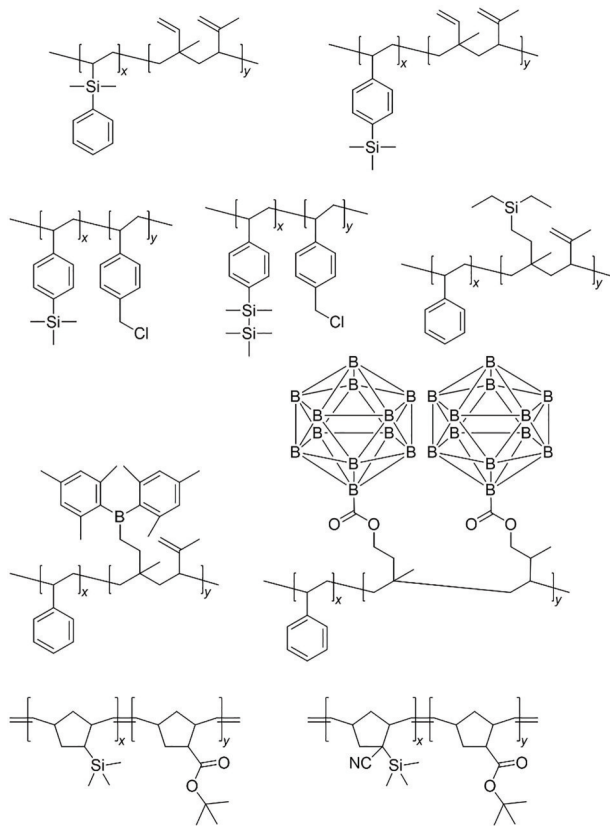


图 30 侧基含硼、硅高分子光刻胶^[93]

Fig. 30 Polymeric photoresist with silicon- or boron-containing side group^[93]

5.2 金属纳米颗粒光刻胶

由于 EUV 光刻胶膜较薄,通常小于 100 nm,对于精细的线条,甚至不足 50 nm,因此光刻胶顶部与底部的光强差异便显得不那么重要了。而很长一段时间以来,限制 EUV 光刻胶发展的都是光源功率太低,因此研发人员开始反过来选用对 EUV 光吸收更强的元素来构建光刻胶主体材料。于是,一系列含有金属的 EUV 光刻胶得到了发展,其中含金属纳米颗粒光刻胶是其中的典型代表。

2010 年, Ober 课题组和 Giannelis 课题组^[96]首度报道了基于 HfO_2 的金属纳米颗粒光刻胶,并研究了其作为 193 nm 光刻胶和电子束光刻胶的可能性。随后,他们将这一体系用于 EUV 光刻^[97-100],并将氧化物种类拓宽至 ZrO_2 。他们以异丙醇钆(或锆)和甲基丙烯酸(MAA)为原料,通过溶胶-凝胶法制备了稳定的粒径在 2~3 nm 的核-壳结构纳米颗粒(图 31)。纳米颗粒以 HfO_2 或 ZrO_2 为核,具有很高的抗刻蚀性和对 EUV 光的吸收能力;而有机酸壳层不但是光刻胶曝光前后溶解度改变的关键,还能使纳米颗粒稳定地分散于溶剂之中,确保光刻胶的成膜性。 ZrO_2 -MAA 纳米材料加入自由基引发剂后可实现负性光刻,在 $4.2 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的剂量下获得 22 nm 宽的线条;而加入光致产酸剂曝光并后烘,利用 TMAH 显影则可实现正性光刻。

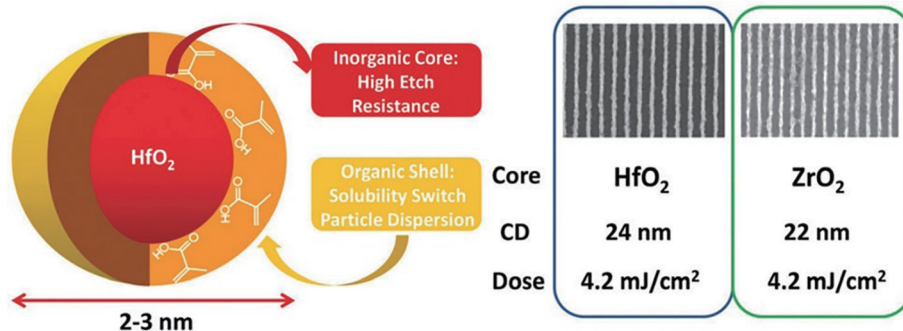


图 31 金属纳米颗粒光刻胶^[97]

Fig. 31 Metal nanoparticle photoresists^[97]

随后,他们又研究了不同有机配体对此类光刻胶光刻性能的影响。有机配体会显著影响光刻胶的灵敏度。通过配体交换法,他们制备了(S)-(+)-四氢糠醇-O-O'-二乙酰基-(2R,3R)-酒石酸氢酯(TDHT)^[101]、反二甲基丙烯酸(DMA)^[99]和邻甲基苯甲酸(TA)^[102]配体的 HfO_2 、 ZrO_2 体系。其中 HfO_2 -DMA 和 ZrO_2 -DMA 体系的灵敏度最高,为 $1.6 \sim 2.4 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$,可实现 20 nm 线宽的光刻图案。此外,配体的种类还将影响光刻胶的溶解性。

Li 等^[103]报道了不同浓度的不同羧酸与 ZrO_2 或 HfO_2 配合之后的溶解度变化情况,发现不饱和的羧酸配体能获得更大的溶解性差异。

此类光刻胶的曝光机理很复杂。Ober 课题组和 Giannelis 课题组^[104-106]指出,其中起主导作用的应为配体交换过程。若体系内有光致产酸剂或光自由基引发剂,它们在受到光照后形成新的配体,与金属纳米颗粒表面的配体交换,如图 32^[107]所示;若不加入光敏剂,光照后纳米颗粒壳层的少量羧基

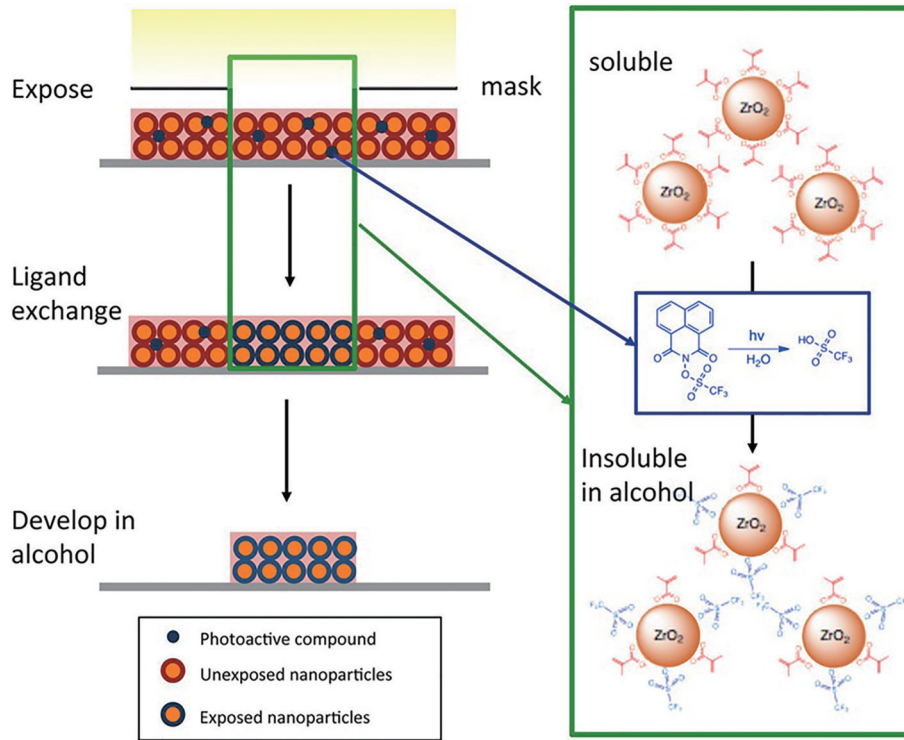


图 32 负性纳米颗粒光刻胶配体交换示意图^[107]

Fig. 32 Schematic of the ligand-displacement patterning mechanism for negative-tone pattern formation^[107]

团会与纳米颗粒解离,从而改变金属氧化物电荷,使双电层变宽,促使纳米颗粒的聚集,如图 33^[108]所示。但美国德克萨斯大学达拉斯分校的 Mattson 等^[109]通过原位红外光谱、X 射线光电子能谱和密度

泛函计算等手段发现,溶解度转变过程主要是由于配体发生了自由基引发的不饱和碳-碳双键交联反应导致的,如图 34 所示。此类光刻胶的反应机理还有待进一步研究。

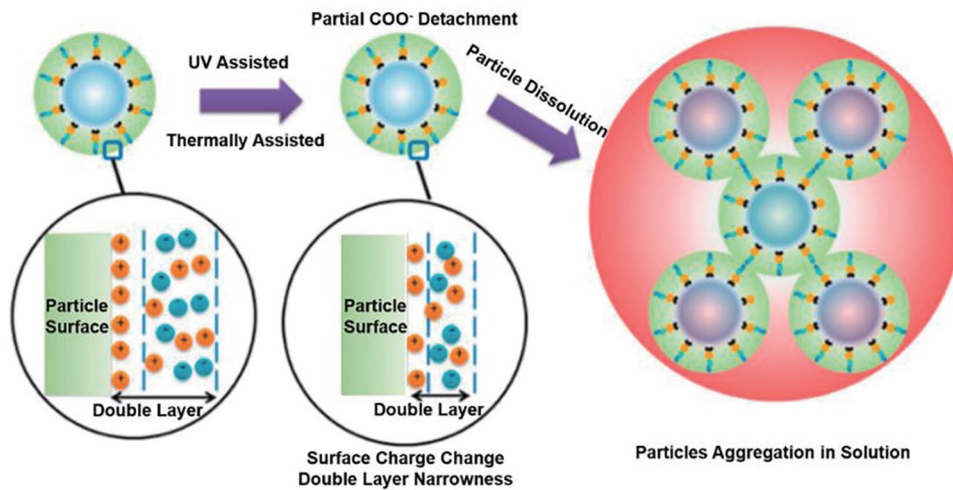


图 33 负性纳米颗粒光刻胶聚集机理示意图^[108]

Fig. 33 Mechanism for the particle size increase of the negative-tone nanoparticle photoresists^[108]

除了上述使用小分子作为金属氧化物配体的光刻胶之外,Gonsalves 课题组^[110]还报道了一种以聚合物作为配体的体系。他们以甲基丙烯酸配体

的 HfO_2 纳米颗粒和带有硫鎓盐的甲基丙烯酸酯为原料,进行自由基聚合反应,使 HfO_2 纳米颗粒的配体变为侧基带有硫鎓盐的聚甲基丙烯酸甲酯,如

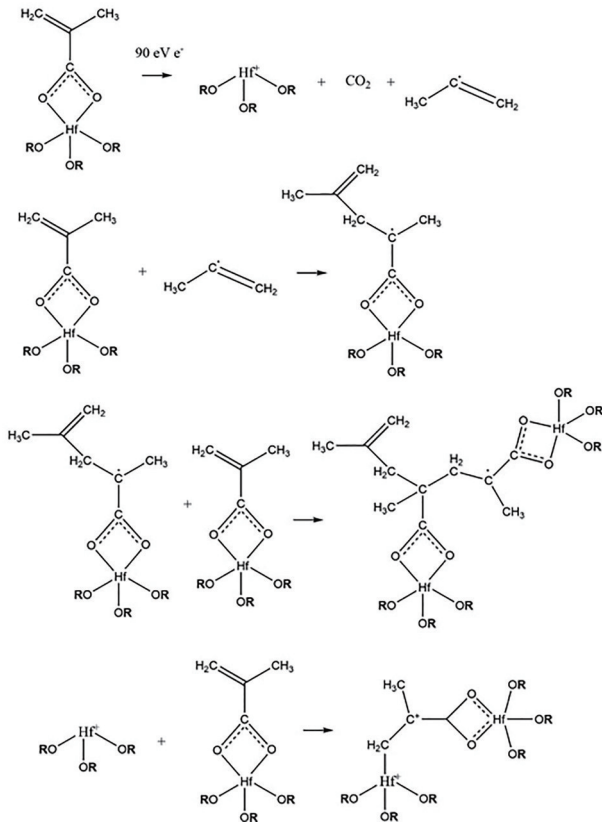


图 34 电子束引发配体交联反应示意图^[109]

Fig. 34 Mechanism for solubility switching reactions induced by electron beam irradiation^[109]

图 35 所示。光照后,硫鎇盐变成硫醚,在水性显影液中无法溶解,从而实现负性光刻。金属纳米颗粒一方面作为天线,有助于提高光刻胶的灵敏度;另一方面也可以提高抗刻蚀性。但是该光刻胶未获得分辨率优于 40 nm 的图形,可能是因为该体系与基底的黏附力不佳。

5.3 金属纳米簇光刻胶

首次将金属纳米簇用于 EUV 光刻的是 Brainard 课题组,他们制备了几种结构为 $[(R\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]X_2$ (其中 R 为有机配体, X 为羧酸平衡阴离子,如图 36(a)所示)的锡氧纳米簇。锡氧纳米簇对 EUV 光的吸收比有机光刻胶吸收要强,因此可以显著提高光刻胶的灵敏度;此外纳米簇的体积也小于金属氧化物的纳米颗粒,可以获得更高的分辨率、更低的粗糙度^[111]。光照下,锡-碳键解离,形成 Sn 自由基, Sn 自由基引发交联反应使纳米簇聚集,使其无法溶解于显影液,从而实现负性光刻。通过改变金属簇的有机配体和平衡阴离子,他们发现光刻灵敏度仅与配体的键能相关,而与阴离子的键能无关。光照会同时产生 Sn 自由基和配体自由基, Sn 相对稳定,因此,配体自由基的稳定性影响了反应的进行。此外,尽管阴离子不参与反应,但由于位阻作用,它们依然可以影响金属簇的聚集。这种光刻胶可以获得分辨率为 18 nm 的光刻图形[图 36(b)],但灵敏度很差,曝光剂量高达 $350 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

荷兰光刻高级研究中心的 Brouwer 课题组^[112]进一步优化了锡氧纳米簇光刻工艺。他们发现后烘工艺可以大大提高锡氧纳米簇光刻胶的灵敏度。尽管锡氧纳米簇为非化学放大机理,但曝光后产生的活性物种仍有可能在加热状态下继续反应。

俄勒冈州立大学的 Herman 课题组^[113-114]制备了一种电中性的叔丁基锡 Keggin 结构 $(\beta\text{-NaSn}_{13})$ 纳米簇。这类光刻胶在含氧气氛下的灵敏度远高于真空环境,这可能与分子氧生成的反应活性氧物种有关。

除了锡氧纳米簇之外,近年来以锌元素为中心

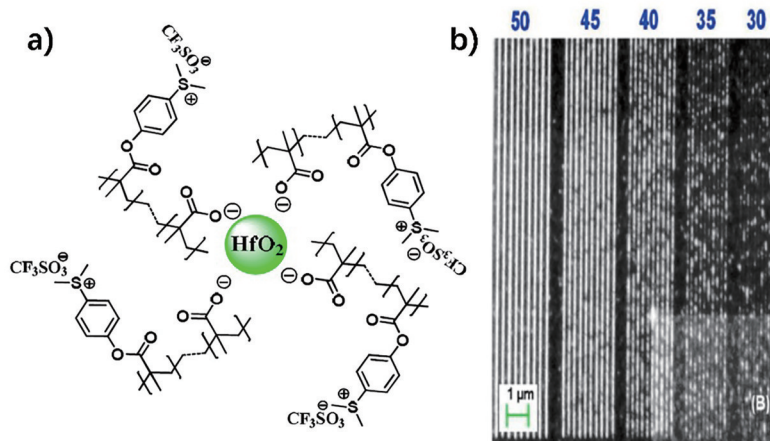


图 35 以含硫鎇盐聚合物为配体的金属纳米颗粒光刻胶^[110]。(a)结构图;(b)光刻图形

Fig. 35 Metal nanoparticle photoresists with polymeric ligands containing sulfurium^[110]. (a) Structure; (b) patterns

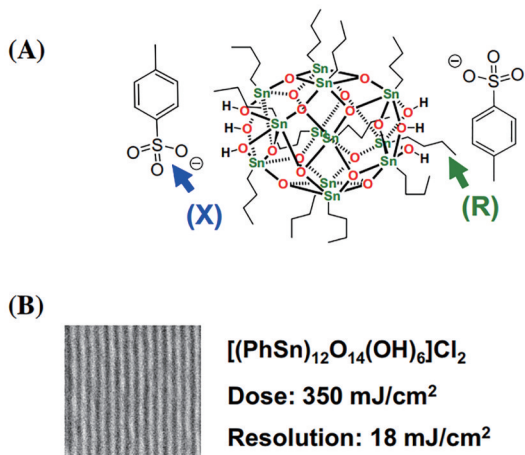


图 36 锡金属簇光刻胶^[111]。(a)结构图;(b)光刻图形
Fig. 36 Tin-oxo cluster photoresists^[111]. (a) Structure;
(b) patterns

的纳米簇也用于了 EUV 光刻。第一种锌氧纳米簇光刻胶由法国上阿尔萨斯大学的 Soppera 课题组^[115-116]在 2016 年报道。曝光后, 锌氧纳米簇发生交联聚集, 在曝光区域形成金属-氧-金属网状结构, 从而实现负性光刻。随后, Xu 等^[117]借鉴了这一结构, 制备了 3-甲基苯基修饰的 Zn-mTA (图 37), 将其用作 EUV 光刻胶。光致产酸剂产生的酸引发 Zn-mTA 纳米簇的配体交换, 从而改变纳米簇表面的电荷分布, 减弱了其在非极性溶剂中的溶解性, 实现负性光刻。Zn-mTA 呈现出良好的溶解性、成膜均一性, 可以在 $47 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的剂量下获得 15 nm 的光刻线条。由于 Zn-mTA 具有更小的尺寸和更窄的尺寸分布, 因此可以获得比金属氧化物纳米颗粒光刻胶更高的分辨率。

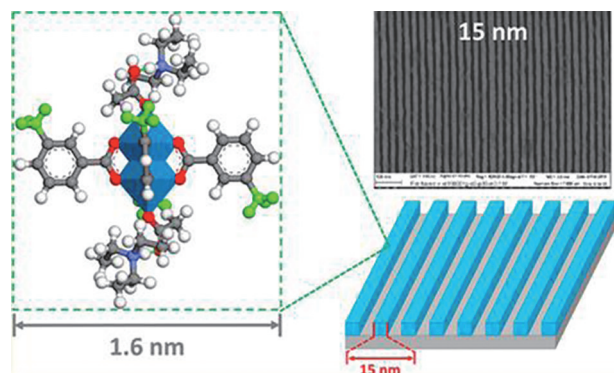


图 37 Zn-mTA 纳米簇的结构及其 EUV 光刻图案^[117]
Fig. 37 Structure and EUV patterns of Zn-nTA cluster^[117]

此外, 荷兰光刻高级研究中心的 Castellanos 课题组^[118]采用三氟乙酸配体和甲基丙烯酸配体, 制备了一种锌氧纳米簇光刻胶 $\text{Zn}(\text{MA})(\text{TFA})$, 如图 38

所示。由于锌原子和三氟乙酸氟原子对 EUV 光都

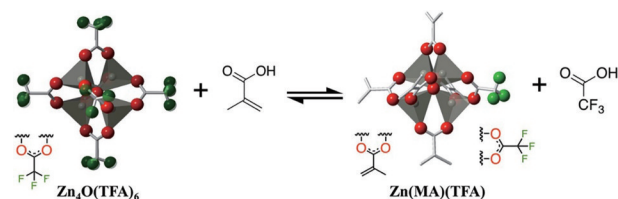


图 38 $\text{Zn}(\text{MA})(\text{TFA})$ 纳米簇的结构^[118]

Fig. 38 Structure of $\text{Zn}(\text{MA})(\text{TFA})$ clusters^[118]

有较强的吸收能力, 而甲基丙烯酸配体可通过光照后的双键聚合和交联反应进一步增强曝光前后的溶解度差异。这一配体在自然环境下的稳定性不好, 空气中的水汽和自然光都会使甲基丙烯酸配体自发聚合; 但在真空环境下则可稳定存在。不过这种纳米颗粒仅可获得 30 nm 线宽的光刻图案, 曝光剂量为 $37 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且制备的批次稳定性较差, 距离实际应用还有一段距离。

5.4 金属配合物光刻胶

与金属纳米颗粒和纳米簇不同, 金属配合物光刻胶中金属元素含量较低, 通常情况下每个光刻胶分子内只有一个或几个金属原子。能够作为纳米颗粒和纳米簇配体的分子比较少, 可修饰位点较少; 而金属原子的配体种类较多, 且容易连接活性基团, 因此金属配合物光刻胶的设计更为灵活。但是, 由于金属原子含量低, 所以金属配合物对 EUV 光的吸收能力、抗刻蚀能力有可能弱于金属纳米颗粒和纳米簇光刻胶。目前已有多种金属元素的配合物被用于光刻胶, 如铋、锑、锌、碲、铂、钡、钴、铁和铬等。

2010 年, 美国英特尔公司的 Masson^[119]报道了一种含有 Co 的聚合物光刻胶, 如图 39 所示, 由 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 与高分子链中的炔烃部分络合反应生成。EUV 曝光后, 在光酸的作用下发生高分子断链反应, 溶解度发生变化, 可形成 30 nm 的光刻线条, 具有较高的灵敏度, 但 LER 较差。

2014 年, Brainard 课题组^[120]报道了一种铋化合物, 并将其用于极紫外光刻。这种由氯原子或酯键配合的铋寡聚物可在 EUV 光照后发生分子间交联反应。不过尽管铋的 EUV 吸收能力很强, 但此类配合物的灵敏度并不高, 氯配合铋寡聚物能实现最佳的分辨率 21 nm, 所需剂量高达 $120 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 如图 40 所示。

2014 年, Gonsalves 课题组^[121]在侧基连接硫鎓盐的高分子光刻胶基础之上, 制备了一种侧基含有二茂铁基团高分子光刻胶, 如图 41 所示。其反应机

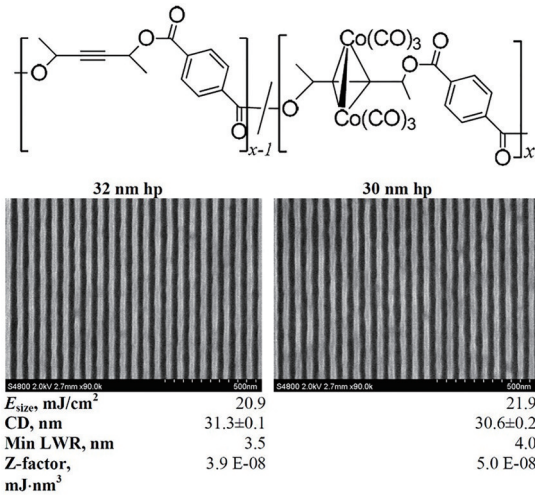


图 39 含 Co 聚合物光刻胶的结构及其光刻图案^[119]

Fig. 39 Structure and photolithography patterns of polymeric photoresists with cobalt^[119]

理与不含二茂铁的光刻胶类似,但二茂铁的引入增

强了光刻胶的热稳定性和灵敏度,最终可实现 25 nm 线宽的曝光。

2015 年,Brainard 课题组^[122]报道了一系列钪和钼的配合物(图 42),用于正性 EUV 曝光。配合物中包括极性较大的草酸根配体,也有极性较小的 1,1-双(二苯基膦)甲烷或 1,2-二(二苯基膦)乙烷配体。EUV 曝光后,草酸根分解形成二氧化碳或一氧化碳,配体只剩下低极性部分,从而可以用低极性的显影液洗脱;未曝光区域由于草酸根的存在,无法溶于显影液,最终实现正性曝光。这一系列配合物中,灵敏度最高的化合物为 1,2-二(二苯基膦)乙烷配草酸钪,可以在 $50 mJ \cdot cm^{-2}$ 的剂量下得到 30 nm 的线宽。

2015 年,Brainard 课题组^[123-125]设计并制备了一系列金属配合物 $[R_nM(O_2CR')_2]$,其中 R 基团可为苯基、2-甲氧基苯基、3-乙烯基苯基等, M 可为铈、锡、铋, O_2CR' 可为丙烯酸根、甲基丙烯酸根、3-乙

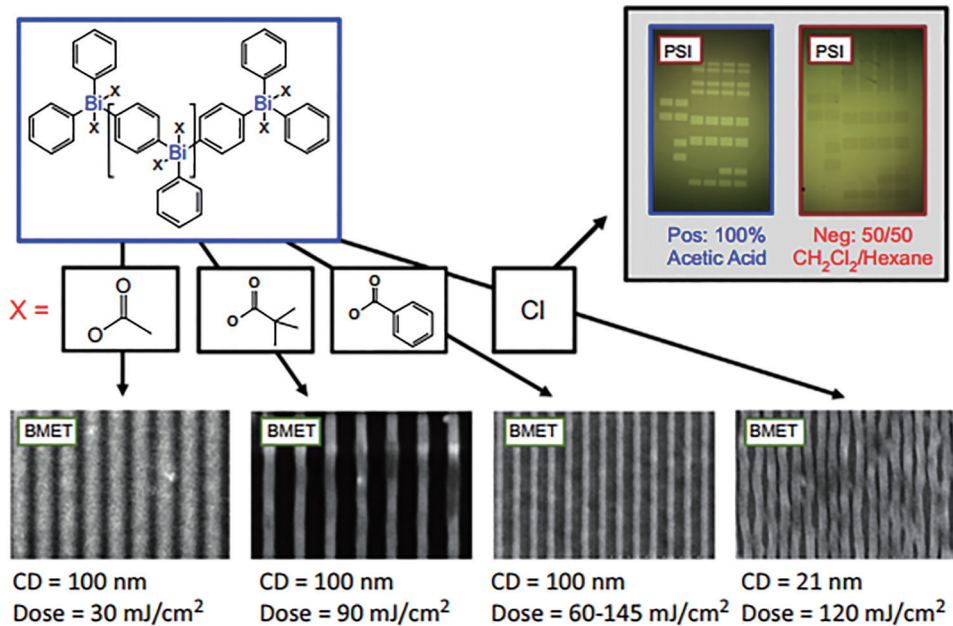


图 40 铋寡聚物及其光刻图案^[120]

Fig. 40 Bismuth oligomer and their photolithography patterns^[120]

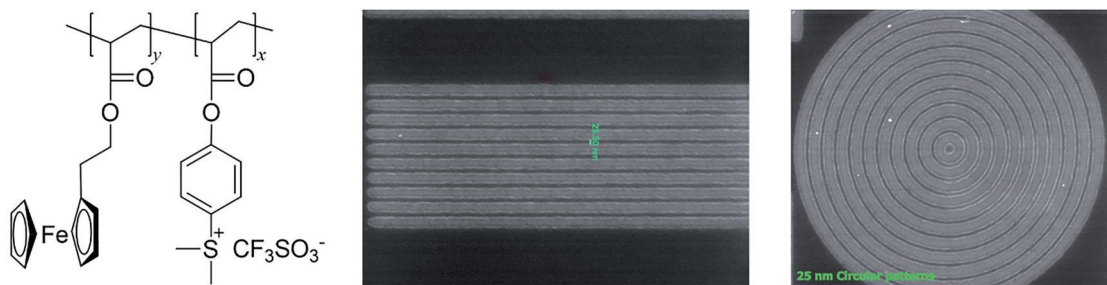


图 41 侧基含二茂铁和硫鎓盐的高分子光刻胶及其光刻图案^[121]

Fig. 41 Polymeric photoresist with ferrocene and sulfonium and its photolithography patterns^[121]

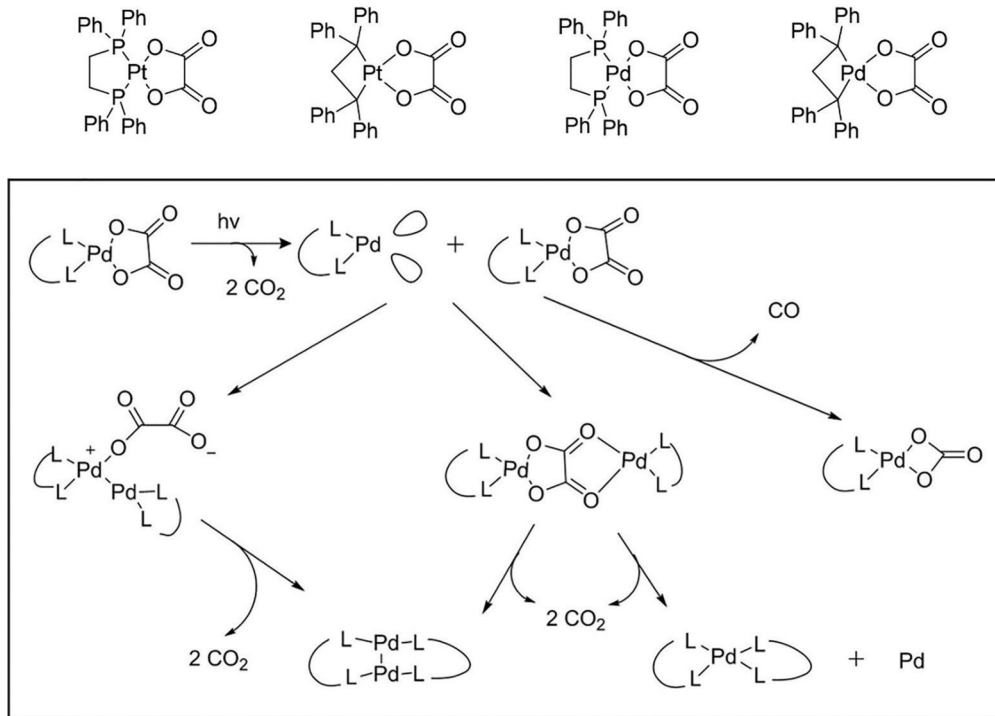


图 42 钯和铂的草酸配合物及其光反应机理^[122]

Fig. 42 Oxalic acid complexes of palladium and platinum and their photoreaction mechanism^[122]

基苯甲酸根等。对上述光刻胶进行电子束光刻, 经过对 R 基团数目、各基团种类的筛选后, 得到了灵敏度最高的锑配合物 JP-20 (图 43)。JP-20 可能发生了双键聚合反应, 从而发生溶解度变化。而以锡

为中心的配合物, 尽管能在 22 nm 分辨率时获得很低的 LER (1.4 nm 以下), 但其灵敏度太差, 需要剂量高达 600 mJ·cm⁻²。

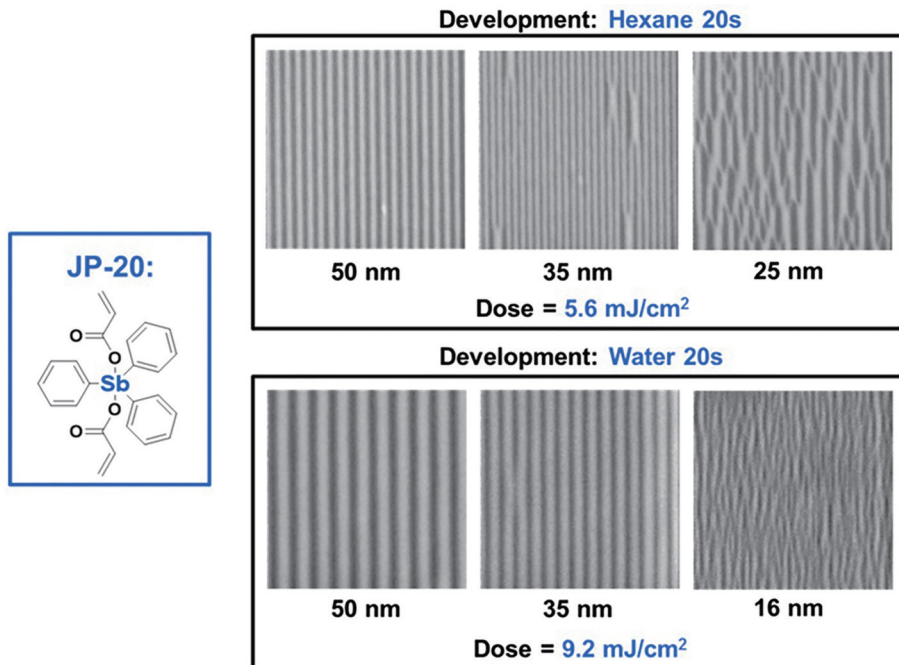


图 43 JP-20 的结构及其光刻图案^[123]

Fig. 43 JP-20 and its photolithography patterns^[123]

2018年,Brainard课题组^[126]报道了一系列含有第VIII族元素的六配位配合物,配体为联吡啶或草酸,图44给出了其中一种结构。他们研究了联吡啶数量和草酸根数量对光刻胶灵敏度的影响。其中含有两个草酸配体、一个联吡啶配体结构的材料具

有较高的灵敏度,也可获得分辨率较高的光刻线条。EUV光导致草酸根部分分解后,会发生分子间的交联反应。配合物灵敏度与中心金属原子相关,顺序为 $\text{Cr} < \text{Fe} < \text{Co}$,刚好与其对EUV光的吸收能力一致。

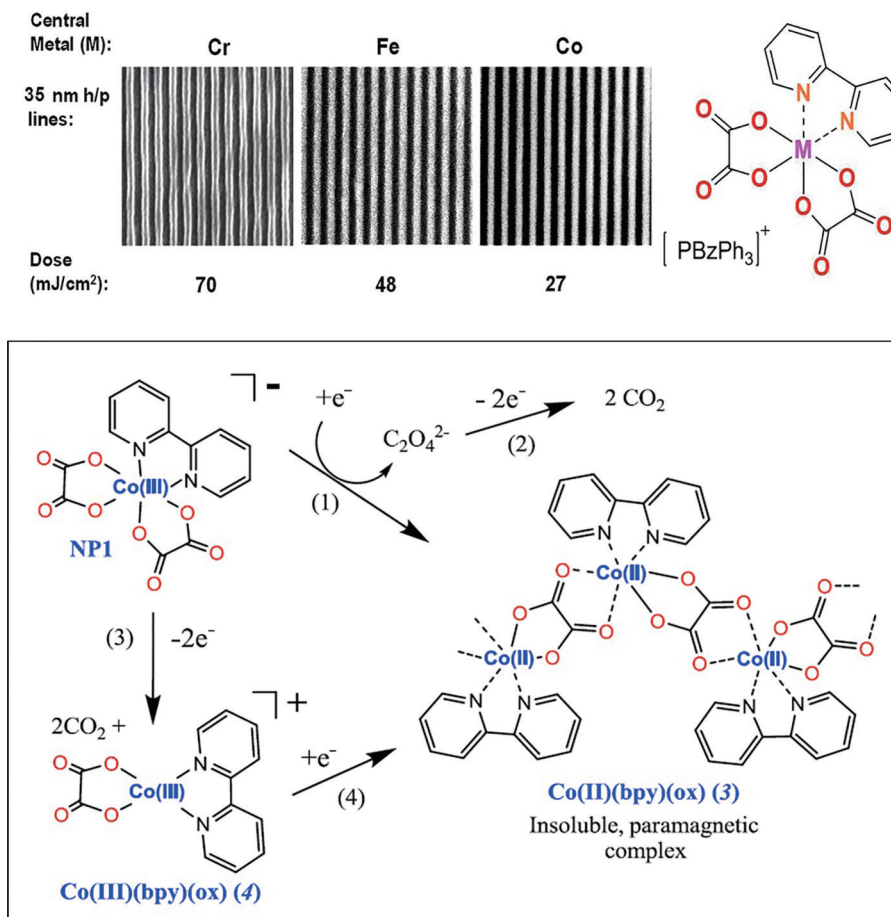


图 44 第 VIII 族六配位光刻胶结构及其光刻图案^[126]

Fig. 44 Photoresists with six-coordinated compounds of group VIII elements and their photolithography patterns^[126]

6 我国 EUV 光刻胶发展现状

20世纪七八十年代,我国光刻胶研发水平一直与国外持平。1977年,中国科学院化学研究所曾出版了我国第一部有关光刻胶的专著《光致抗蚀剂:光刻胶》^[127]。但随后的1990~2010年,由于缺乏芯片产业的牵引,我国光刻胶研发处于停滞状态。直到2010年后,我国才又开始重新组建光刻胶研发队伍。目前我国的EUV光刻胶主要集中在单分子树脂型和有机-无机杂化型,暂无传统高分子EUV光刻胶的相关工作见诸报道。

我国开展EUV光刻胶研究的主要有中国科学院化学研究所杨国强课题组和中国科学院理化技术

研究所李嫣课题组。两个课题组分别设计并制备了双酚A型^[128][图45(a)]和螺双芴型^[129][图45(b)]的单分子树脂化学放大光刻胶,前者可通过调节离去基团的数量来改变光刻胶的灵敏度,后者则通过螺双芴结构大大降低材料的结晶性,提高了成膜性能。两种光刻胶都可以实现25 nm以下线宽的光刻线条。随后,杨国强课题组^[130]还报道了一种可作为负性光刻胶的双酚A单分子树脂光刻胶,该分子中具有未经保护的酚羟基,在光酸的作用下可以与交联剂四甲氧基甲基甘脲反应形成交联网状结构,从而无法被碱性显影液洗脱,可在电子束光刻下实现80 nm以下的线条,在EUV光刻中有潜在的应用。此外,两个课题组还分别就两个系列光刻胶的产气

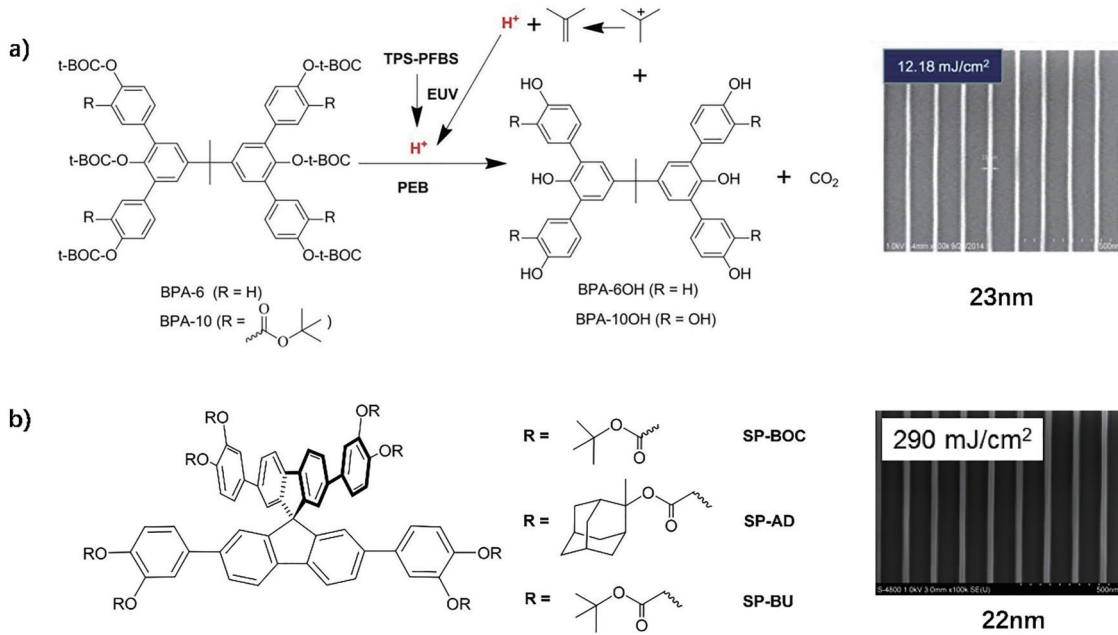


图 45 单分子树脂光刻胶及其光刻图案。(a) 双酚 A 型^[128]; (b) 螺双茱萸^[129]

Fig. 45 Single-molecule resin photoresists and their photolithography patterns. (a) Bisphenol A type^[128]; (b) spirobifluorene type^[129]

情况开展研究^[131-132]。

除了单分子树脂光刻胶以外,两个课题组也针对有机-无机杂化型光刻胶开展了研究。杨国强课题组以金属 Zn、Fe 等作为核心,设计了金属卟啉型和金属二茂型光刻胶,如图 46^[133-134]所示。该结构将金属和酸敏保护基团融合在一起,同时具备 EUV 吸收能力强和酸放大的优势,以期解决无机金属配合物光刻胶灵敏度差的问题。李嫄课题组^[135-136]则开发了一系列二氧化铈等金属氧化物纳米颗粒光刻胶。

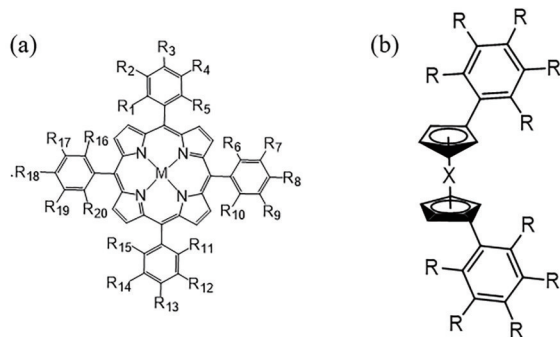


图 46 金属配合物光刻胶。(a) 金属卟啉型^[133]; (b) 二茂金属型^[134]

Fig. 46 Metal complexes photoresists. (a) Metalloporphyrin type^[133]; (b) metallocene type^[134]

7 结束语

EUV 光刻从问世到确定成为芯片产业最新的

制造工艺,经历了几十年的历史,这期间 EUV 光刻胶也在不断发展,从 20 世纪 70 年代的 PMMA,到如今的多种材料研发。然而,由于 EUV 光子能量很高, EUV 研究设备价格昂贵,即便在 EUV 光刻胶已经投入商业使用的今天,尚有诸多科学与技术问题有待解决。

更高的分辨率和抗刻蚀性,合适的灵敏度,更低的粗糙度,依然是研发人员需要继续努力的目标。随着 3 nm 乃至 2 nm 技术节点已经进入半导体工业发展的日程表,实现相应线宽的光刻技术和光刻胶也应该早日成熟。台积电在 5 nm 制程中已经用到了多达 14 层的 EUV 光刻, 3 nm 制程对 EUV 光刻的需求量显然只会更多,要求也只会更高。此外, EUV 光刻过程中也有许多机理问题尚需进一步明确,尤其是起步较晚的有机-无机杂化光刻胶,现有光刻机理报道之间常常见到矛盾的论述。加强光刻胶的机理研究,对新型光刻胶的设计开发、现有光刻技术的改进都是大有裨益的。另外,基础研究也需要贴合产业发展的实际和需求,如含铁、钴的光刻胶,尽管具有较好的光刻效果,但由于铁、钴等元素在硅基底中扩散速度很快,容易造成器件的污染,基本没有可能投入到产业的应用中去。

光刻胶的研发和技术水平,能够影响一个国家半导体工业的健康发展。2019 年,日本就曾经通过限制 EUV 光刻胶出口来制约韩国的芯片生产。因

此,唯有加强我国自主的光刻胶研发,随着光刻技术的发展,不断开发出新材料、新配方、新工艺,才能保证我国的半导体工业的快速和健康发展。

参 考 文 献

- [1] 韦亚一. 超大规模集成电路先进光刻理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
Wei Y Y. Advanced lithography theory and application for very-large-scale integration[M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [2] 伍强. 衍射极限附近的光刻工艺[M]. 北京: 清华大学出版社, 2020.
Wu Q. Photolithography process near the diffraction limit[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2020.
- [3] TSMC. TSMC and OIP ecosystem partners deliver industry's first complete design infrastructure for 5 nm process technology [EB/OL]. (2019-04-03)[2021-10-5]. <https://pr.tsmc.com/schinese/news/1987>.
- [4] Mack C. Appendix A: glossary of microlithographic terms[M]//Fundamental principles of optical lithography. Singapore: John Wiley & Sons, 2007: 457-490.
- [5] Patsis G P, Gogolides E. Material and process effects on line-edge-roughness of photoresists probed with a fast stochastic lithography simulator[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2005, 23(4): 1371-1375.
- [6] Brainard R L, Barclay G G, Anderson E H, et al. Resists for next generation lithography[J]. Microelectronic Engineering, 2002, 61/62: 707-715.
- [7] Hassanein E, Higgins C, Naulleau P, et al. Film quantum yields of EUV and ultra-high PAG photoresists [J]. Proceedings of SPIE, 2008, 6921: 692111.
- [8] Brainard R L, Trefonas P, Lammers J H, et al. Shot noise, LER, and quantum efficiency of EUV photoresists[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5374: 74-85.
- [9] Fallica R, Stowers J K, Grenville A, et al. Dynamic absorption coefficients of chemically amplified resists and nonchemically amplified resists at extreme ultraviolet[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2016, 15(3): 033506.
- [10] Matsuzawa N N, Oizumi H, Mori S, et al. Theoretical calculations of photoabsorption of various polymers in an extreme ultraviolet region[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1999, 38 (12B): 7109-7113.
- [11] Matsuzawa N N, Oizumi H, Mori S, et al. Theoretical estimation of absorption coefficients of various polymers at 13 nm[J]. Microelectronic Engineering, 2000, 53(1/2/3/4): 671-674.
- [12] Matsuzawa N N, Irie S, Yano E, et al. Theoretical calculations of photoabsorption of polymers in the EUV (extreme ultraviolet) region[J]. Proceedings of SPIE, 2001, 4343: 278-284.
- [13] Wang J W, Wang X B, Zuo D L, et al. Laser-induced liquid tin discharge plasma and its EUV spectra[J]. Chinese Optics of Letters, 2020, 18(5): 051405.
- [14] Banine V. EUV Lithography: current and future requirements and options? [C]//Proceedings of International Workshop on EUV and Soft X-Ray Sources, 2013, Dublin, 2013.
- [15] Levinson H J, Mangat P, Wallow T, et al. Considerations for high-numerical aperture EUV lithography[J]. Proceedings of SPIE, 2013, 8679: 867916.
- [16] Singh L, Zhang W L. Advancements in high refractive index media: from quantum coherence in atomic systems to deep sub-wavelength coupling in metamaterials [Invited][J]. Chinese Optics Letters, 2020, 18(6): 062401.
- [17] Chen J, Chu H C, Lai Y, et al. Highly efficient achromatic subdiffraction focusing lens in the near field with large numerical aperture[J]. Photonics Research, 2021, 9(10): 2088-2094.
- [18] Braun S, Foltyn T, van Loyen L, et al. Multi component EUV multilayer mirrors[J]. Proceedings of SPIE, 2003, 5037: 274-285.
- [19] de Bisschop P. Stochastic effects in EUV lithography: random, local CD variability, and printing failures[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2017, 16(4): 041013.
- [20] de Bisschop P, Hendrickx E. Stochastic effects in EUV lithography[J]. Proceedings of SPIE, 2018, 10583: 105831K.
- [21] Pret A V, Graves T, Blankenship D, et al. Comparative stochastic process variation bands for N7, N5, and N3 at EUV[J]. Proceedings of SPIE, 2018, 10583: 105830K.
- [22] Ito H, Willson C G, Frechet J M J. Positive- and negative-working resist compositions with acid generating photoinitiator and polymer with acid labile groups pendant from polymer backbone: US4491628 [P]. 1985-01-01.
- [23] Ito H. Chemical amplification resists for microlithography [M]//Microlithography·molecular imprinting. Advances in polymer science. Heidelberg: Springer, 2005, 172:

- 37-245.
- [24] Lawson R A, Robinson A P G. Overview of materials and processes for lithography[M]//Materials and processes for next generation lithography. Amsterdam: Elsevier, 2016, 11: 1-90.
- [25] Uhl A. Nonstatistical degradation and development characteristics of poly(methylmethacrylate) based resists during electron beam exposure[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1998, 16(6): 2968-2673.
- [26] Uhl A, Bendig J, Leistner J, et al. E-beam and deep-UV exposure of PMMA-based resists: identical or different chemical behavior?[J]. *Proceedings of SPIE*, 1998, 3333: 1452-1457.
- [27] Thompson L F, Feit E D, Bowden M J, et al. Polymeric resists for X-ray lithography[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1974, 121(11): 1500.
- [28] Joy D C. The spatial resolution limit of electron lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 1983, 1(2): 103-119.
- [29] Kinoshita H, Kurihara K, Ishii Y, et al. Soft X-ray reduction lithography using multilayer mirrors[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1989, 7(6): 1648-1651.
- [30] Bjorkholm J E, Bokor J, Eichner L, et al. Reduction imaging at 14 nm using multilayer-coated optics: printing of features smaller than 0.1 μm [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1990, 8(6): 1509-1513.
- [31] Shumway M D, Lee S H, Cho C H, et al. Extremely fine-pitch printing with a 10X Schwarzschild optic at extreme-ultraviolet wavelengths[J]. *Proceedings of SPIE*, 2001, 4343: 357-362.
- [32] Shumway M D, Naulleau P P, Goldberg K A, et al. Resist evaluation at 50 nm in the EUV using interferometric spatial-frequency-doubled imaging[J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 5037: 910-916.
- [33] Shumway M D, Snow E L, Goldberg K A, et al. EUV resist imaging below 50 nm using coherent spatial filtering techniques[J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5374: 454-459.
- [34] Nishida T, Notomi M, Iga R, et al. Quantum wire fabrication by E-beam lithography using high-resolution and high-sensitivity E-beam resist ZEP-520 [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1992, 31(12B): 4508-4514.
- [35] Cardinear B, Kruger S, Earley W, et al. Chain-scission polyesters for EUV lithography[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2010, 23(5): 665-671.
- [36] Blakey I, Yu A G, Blinco J, et al. Polycarbonate based nonchemically amplified photoresists for extreme ultraviolet lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2010, 7636: 763635.
- [37] Lawrie K, Blakey I, Blinco J, et al. Extreme ultraviolet (EUV) degradation of poly(olefin sulfone)s: towards applications as EUV photoresists[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, 80(2): 236-241.
- [38] Lawrie K J, Blakey I, Blinco J P, et al. Chain scission resists for extreme ultraviolet lithography based on high performance polysulfone-containing polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(15): 5629-5637.
- [39] Shirai M, Kurosima A, Okamura H, et al. EUV resist based on low molecular weight PHS[J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6923: 692344.
- [40] Shirai M, Maki K, Okamura H, et al. Non-chemically amplified EUV resist based on PHS[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2009, 22(1): 111-116.
- [41] Shirai M, Maki K, Okamura H, et al. Negative EUV resist based on thiol-ene system[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2010, 23(5): 687-691.
- [42] Satyanarayana V S V, Kessler F, Singh V, et al. Radiation-sensitive novel polymeric resist materials: iterative synthesis and their EUV fragmentation studies[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6): 4223-4232.
- [43] Ito H, Breyta G, Hofer D, et al. Environmentally stable chemical amplification positive resist: principle, chemistry, contamination resistance, and lithographic feasibility[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 1994, 7(3): 433-447.
- [44] Conley W, Breyta G, Brunsvold W R, et al. Lithographic performance of an environmentally stable chemically amplified photoresist (ESCAP)[J]. *Proceedings of SPIE*, 1996, 2724: 34-60.
- [45] Brainard R L, Henderson C, Cobb J, et al. Comparison of the lithographic properties of positive resists upon exposure to deep- and extreme-ultraviolet radiation[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1999, 17(6): 3384-3389.
- [46] Rao V, Cobb J L, Henderson C C, et al. Ultrathin

- photoresists for EUV lithography[J]. Proceedings of SPIE, 1999, 3676: 615-626.
- [47] van Steenwinckel D, Lammers J H, Koehler T, et al. Resist effects at small pitches[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2006, 24(1): 316-320.
- [48] Koehler T, Brainard R L, Naulleau P P, et al. Performance of EUV photoresists on the ALS micro exposure tool[J]. Proceedings of SPIE, 2005, 5753: 754-764.
- [49] Tiwale N, Subramanian A, Kisslinger K, et al. Advancing next generation nanolithography with infiltration synthesis of hybrid nanocomposite resists [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(29): 8803-8812.
- [50] Aratani I, Matsunaga S, Kajiyashiki T, et al. Evaluation of novel resist materials for EUV lithography[J]. Proceedings of SPIE, 2009, 7273: 72731Z.
- [51] Lee K Y, Huang W S. Evaluation and application of a very high performance chemically amplified resist for electron-beam lithography[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1993, 11(6): 2807-2811.
- [52] Wallraff G M, Medeiros D R, Sanchez M, et al. Sub-50 nm half-pitch imaging with a low activation energy chemically amplified photoresist[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2004, 22(6): 3479-3484.
- [53] Wallraff G M, Medeiros D R, Larson C E, et al. Studies of acid diffusion in low E_a chemically amplified photoresists[J]. Proceedings of SPIE, 2005, 5753: 309-318.
- [54] Naulleau P, Cain J P, Anderson E, et al. Characterization of the synchrotron-based 0.3 numerical aperture extreme ultraviolet microexposure tool at the advanced light source[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2005, 23(6): 2840-2843.
- [55] Thiyagarajan M, Dean K, Gonsalves K E. Improved lithographic performance for EUV resists based on polymers having a photoacid generator (PAG) in the backbone[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2005, 18(6): 737-741.
- [56] Thackeray J W, Aqad E, Kang S J, et al. Design considerations for EUV resist materials[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2009, 22 (1): 65-71.
- [57] Thackeray J W, Jain V J, Coley S, et al. Optimization of polymer-bound PAG (PBP) for 20 nm EUV lithography[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2011, 24(2): 179-183.
- [58] Tamaoki H, Tarutani S, Tsubaki H, et al. Characterizing polymer bound PAG-type EUV resist [J]. Proceedings of SPIE, 2011, 7972: 79720A.
- [59] Tagawa S, Enomoto S, Oshima A. Super high sensitivity enhancement by photo-sensitized chemically amplified resist (PS-CAR) process[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2013, 26 (6): 825-830.
- [60] Tagawa S, Oshima A, Enomoto S, et al. High-resist sensitization by pattern and flood combination lithography[J]. Proceedings of SPIE, 2014, 9048: 90481S.
- [61] Nagai T, Nakagawa H, Naruoka T, et al. Novel high sensitivity EUV photoresist for sub-7 nm node [J]. Proceedings of SPIE, 2016, 9779: 977908.
- [62] Carcasi M, Nagahara S, Shiraishi G, et al. Simulation and experimentation of PSCAR chemistry for complex structures[J]. Proceedings of SPIE, 2017, 10143: 1014329.
- [63] Buitrago E, Nagahara S, Yildirim O, et al. Sensitivity enhancement of chemically amplified resists and performance study using EUV interference lithography [J]. Proceedings of SPIE, 2016, 9776: 97760Z.
- [64] Nagahara S, Carcasi M, Shiraishi G, et al. Photosensitized Chemically Amplified Resist (PSCAR) 2.0 for high-throughput and high-resolution EUV lithography: dual photosensitization of acid generation and quencher decomposition by flood exposure[J]. Proceedings of SPIE, 2017, 10146: 101460G.
- [65] de Silva A, Felix N M, Ober C K. Molecular glass resists as high-resolution patterning materials[J]. Advanced Materials, 2008, 20(17): 3355-3361.
- [66] De Silva A, Lee J K, André X, et al. Study of the structure-properties relationship of phenolic molecular glass resists for next generation photolithography[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(4): 1606-1613.
- [67] de Silva A, Ober C K. Hydroxyphenylbenzene derivatives as glass forming molecules for high resolution photoresists[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(16): 1903-1910.
- [68] Yamamoto H, Kozawa T, Tagawa S, et al. Enhancement of acid production in chemically amplified resist for extreme ultraviolet lithography[J]. Applied Physics Express, 2008, 1: 047001.

- [69] Yoshiwa M, Kageyama H, Shirota Y, et al. Novel class of low molecular-weight organic resists for nanometer lithography[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(17): 2605-2607.
- [70] Kadota T, Kageyama H, Wakaya F, et al. Novel electron-beam molecular resists with high resolution and high sensitivity for nanometer lithography[J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(6): 706-707.
- [71] Tsuchiya K, Chang S W, Felix N M, et al. Lithography based on molecular glasses[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2005, 18(3): 431-434.
- [72] Felix N M, de Silva A, Luk C M Y, et al. Dissolution phenomena of phenolic molecular glass photoresist films in supercritical CO₂[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(43): 4598-4604.
- [73] de Silva A, Sundberg L K, Ito H, et al. A fundamental study on dissolution behavior of high-resolution molecular glass photoresists[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(23): 7292-7300.
- [74] de Silva A, Felix N, Sha J, et al. Molecular glass resists for next generation lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6923: 69231L.
- [75] Lawson R A, Lee C T, Yueh W, et al. Water-developable negative-tone single-molecule resists: high-sensitivity nonchemically amplified resists[J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6923: 69231I.
- [76] Kojima K, Hattori T, Fukuda H, et al. Negative-tone polyphenol resist based on chemically amplified polarity change reaction with sub-50-nm resolution capability[J]. *Proceedings of SPIE*, 2006, 6153: 61530G.
- [77] Narcross H, Lawson R A, Sharp B, et al. Effect of molecular resist structure on glass transition temperature and lithographic performance in epoxide functionalized negative tone resists[J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9425: 94250C.
- [78] Lawson R A, Chun J S, Neisser M, et al. Methods of controlling cross-linking in negative-tone resists[J]. *Proceedings of SPIE*, 2014, 9051: 90510Q.
- [79] Sharp B, Lawson R A, Fralick A, et al. Base developable negative tone molecular resist based on epoxide cross-linking[J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9425: 94251S.
- [80] Young-Gil K, Kim J B, Fujigaya T, et al. A positive-working alkaline developable photoresist based on partially tert-boc-protected calix[4]resorcinarene and a photoacid generator[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(1): 53-57.
- [81] Solak H H, Ekinici Y, Kašer P, et al. Photon-beam lithography reaches 12.5 nm half-pitch resolution[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2007, 25(1): 91.
- [82] Bratton D, Ayothi R, Felix N, et al. Molecular glass resists for next generation lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2006, 6153: 61531D.
- [83] Felix N M, de Silva A, Ober C K. Calix[4]resorcinarene derivatives as high-resolution resist materials for supercritical CO₂ processing[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(7): 1303-1309.
- [84] Chang S W, Ayothi R, Bratton D, et al. Sub-50 nm feature sizes using positive tone molecular glass resists for EUV lithography[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(15): 1470-1474.
- [85] Echigo M, Hayashi H, Oizumi H, et al. Development of molecular resists based on phenyl[4]calixarene derivatives[J]. *Proceedings of SPIE*, 2010, 7639: 76392B.
- [86] Kudo H, Hayashi R, Mitani K, et al. Molecular waterwheel (noria) from a simple condensation of resorcinol and an alkanedial[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(47): 7948-7952.
- [87] Nishino K, Maruyama K, Kimura T, et al. Development of EUV resist for 22 nm half pitch and beyond[J]. *Proceedings of SPIE*, 2011, 7969: 79692I.
- [88] Wang Z H, Yao X D, An H, et al. Recent advances in organic-inorganic hybrid photoresists[J]. *Journal of Microelectronic Manufacturing*, 2021, 4(1): 21040101.
- [89] Loboda M J, Grove C M, Schneider R F. Properties of a-SiO_x:H thin films deposited from hydrogen silsesquioxane resins[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(8): 2861-2866.
- [90] Namatsu H, Takahashi Y, Yamazaki K, et al. Three-dimensional siloxane resist for the formation of nanopatterns with minimum linewidth fluctuations [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1998, 16(1): 69-76.
- [91] Ekinici Y, Solak H H, Padeste C, et al. 20 nm line/space patterns in HSQ fabricated by EUV interference lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84(5/6/7/8): 700-704.
- [92] Kessel C, Boardman L, Rhyner S, et al. Novel silicon-containing resists for EUV and 193 nm lithography [C]//*Proceedings of Microlithography '99*, 1999, Santa Clara: SPIE, 1999, 3678.

- [93] Dai J Y, Ober C K, Wang L, et al. Organoelement resists for EUV lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2002, 4690: 1193-1202.
- [94] Dai J Y, Ober C K. Novel resists with non-traditional compositions for EUV lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5376: 508-516.
- [95] Kwark Y J, Bravo-Vasquez J P, Ober C K, et al. Novel silicon-containing polymers as photoresist materials for EUV lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 5039: 1204-1211.
- [96] Trikeriotis M, Bae W J, Schwartz E, et al. Development of an inorganic photoresist for DUV, EUV, and electron beam imaging[J]. *Proceedings of SPIE*, 2010, 7639: 76390E.
- [97] Trikeriotis M, Krysaki M, Chung Y S, et al. Nanoparticle photoresists from HfO_2 and ZrO_2 for EUV patterning[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2012, 25(5): 583-586.
- [98] Trikeriotis M, Krysak M, Chung Y S, et al. A new inorganic EUV resist with high-etch resistance[J]. *Proceedings of SPIE*, 2012, 8322: 83220U.
- [99] Jiang J, Chakrabarty S, Yu M F, et al. Metal oxide nanoparticle photoresists for EUV patterning[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2014, 27(5): 663-666.
- [100] Li L, Liu X, Pal S, et al. Extreme ultraviolet resist materials for sub-7 nm patterning[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(16): 4855-4866.
- [101] Bae W J, Trikeriotis M, Sha J, et al. High refractive index and high transparency HfO_2 nanocomposites for next generation lithography[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(25): 5186-5189.
- [102] Chakrabarty S, Sarma C, Li L, et al. Increasing sensitivity of oxide nanoparticle photoresists[J]. *Proceedings of SPIE*, 2014, 9048: 90481C.
- [103] Li L, Chakrabarty S, Jiang J, et al. Solubility studies of inorganic-organic hybrid nanoparticle photoresists with different surface functional groups [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(3): 1338-1343.
- [104] Kryask M, Trikeriotis M, Ouyang C, et al. Nanoparticle photoresists: ligand exchange as a new, sensitive EUV patterning mechanism[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2013, 26(5): 659-664.
- [105] Chakrabarty S, Ouyang C, Krysak M, et al. Oxide nanoparticle EUV resists: toward understanding the mechanism of positive and negative tone patterning [J]. *Proceedings of SPIE*, 2013, 8679: 867906.
- [106] Yu M F, Giannelis E P, Ober C K. Positive tone oxide nanoparticle EUV (ONE) photoresists[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 9779: 977905.
- [107] Ober C, Giannelis E. New oxide nanoparticle extreme-UV photoresists achieve high sensitivity[J]. *SPIE Newsroom*, 2014.
- [108] Li L, Chakrabarty S, Spyrou K, et al. Studying the mechanism of hybrid nanoparticle photoresists: effect of particle size on photopatterning[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(14): 5027-5031.
- [109] Mattson E C, Cabrera Y, Rupich S M, et al. Chemical modification mechanisms in hybrid hafnium oxo-methacrylate nanocluster photoresists for extreme ultraviolet patterning[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(17): 6192-6206.
- [110] Reddy P G, Mamidi N, Kumar P, et al. Design, development, EUVL applications and nano mechanical properties of a new HfO_2 based hybrid non-chemically amplified resist[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(71): 67143-67149.
- [111] Cardineau B, Del Re R, Marnell M, et al. Photolithographic properties of tin-oxo clusters using extreme ultraviolet light (13.5 nm)[J]. *Microelectronic Engineering*, 2014, 127: 44-50.
- [112] Haitjema J, Zhang Y, Vockenhuber M, et al. Extreme ultraviolet patterning of tin-oxo cages[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2017, 16(3): 033510.
- [113] Diulus J T, Frederick R T, Hutchison D C, et al. Effect of ambient conditions on radiation-induced chemistries of a nanocluster organotin photoresist for next-generation EUV nanolithography[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(3): 2266-2277.
- [114] Frederick R T, Diulus J T, Hutchison D C, et al. Effect of oxygen on thermal and radiation-induced chemistries in a model organotin photoresist[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(4): 4514-4522.
- [115] Yeh C C, Liu H C, Chuang M Y, et al. Controllable formation of zinc oxide micro- and nanostructures via DUV direct patterning[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(19): 1600373.
- [116] Yeh C C, Liu H C, Heni W, et al. Chemical and structural investigation of zinc-oxo cluster photoresists for DUV lithography[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(10): 2611-2619.
- [117] Xu H, Sakai K, Kasahara K, et al. Metal-organic framework-inspired metal-containing clusters for high-

- resolution patterning[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(12): 4124-4133.
- [118] Thakur N, Tseng L T, Vockenhuber M, et al. Stability studies on a sensitive EUV photoresist based on zinc metal oxoclusters[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2019, 18(4): 043504.
- [119] Masson G. Cobalt-containing polymers as patterning assist layers in extreme ultraviolet lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2010, 7636: 763631.
- [120] Passarelli J, Cardineau B, del Re R, et al. EUV resists comprised of main group organometallic oligomeric materials[J]. *Proceedings of SPIE*, 2014, 9051: 90512A.
- [121] Satyanarayana V S V, Singh V, Kalyani V, et al. A hybrid polymeric material bearing a ferrocene-based pendant organometallic functionality: synthesis and applications in nanopatterning using EUV lithography [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(104): 59817-59820.
- [122] Sortland M, Hotalen J, del Re R, et al. Platinum and palladium oxalates: positive-tone extreme ultraviolet resists[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2015, 14(4): 043511.
- [123] Passarelli J, Murphy M, del Re R, et al. Organometallic carboxylate resists for extreme ultraviolet with high sensitivity[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2015, 14(4): 043503.
- [124] del Re R, Sortland M, Passarelli J, et al. Low-LER tin carboxylate photoresists using EUV[J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9422: 942221.
- [125] Passarelli J, Murphy M, del Re R, et al. High-sensitivity molecular organometallic resist for EUV (MORE) [J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9425: 94250T.
- [126] Wilklow-Marnell M, Moglia D, Steimle B, et al. First-row transitional-metal oxalate resists for EUV [J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2018, 17(4): 043507.
- [127] 中国科学院化学研究所《光致抗蚀剂》组. 光致抗蚀剂[M]. 北京: 科学出版社, 1977.
Photoresist Group of Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences. Photoresist[M]. Beijing: Science Press, 1977.
- [128] Peng X M, Wang Y F, Xu J, et al. Molecular glass photoresists with high resolution, low LER, and high sensitivity for EUV lithography[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303(6): 1700654.
- [129] Chen J P, Hao Q S, Wang S Q, et al. Molecular glass resists based on 9, 9'-spirobifluorene derivatives: pendant effect and comprehensive evaluation in extreme ultraviolet lithography[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(3): 526-534.
- [130] Wang Y, Chen L, Yu J, et al. Negative-tone molecular glass photoresist for high-resolution electron beam lithography[J]. *Royal Society Open Science*, 2021, 8(3): 202132.
- [131] Chen L, Xu J, Yuan H, et al. Outgassing analysis of molecular glass photoresists under EUV irradiation [J]. *Science China Chemistry*, 2014, 57(12): 1746-1750.
- [132] 陈金平, 郝青山, 王双青, 等. 极紫外光刻胶产气的定性和定量检测[J]. *分析化学*, 2020, 48(12): 1658-1665.
Chen J P, Hao Q S, Wang S Q, et al. Qualitative and quantitative measurement of outgassing of molecular glass photoresists under extreme ultraviolet lithography [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(12): 1658-1665.
- [133] 杨国强, 陈龙, 王亚飞, 等. 基于金属卟啉的分子玻璃化学放大光刻胶及其制备方法和应用: CN113004291A[P]. 2021-06-22.
Yang G Q, Chen L, Wang Y F, et al. Molecular glass chemically amplified photoresist based on metal porphyrin, and preparation method and application: CN113004291A[P]. 2021-06-22.
- [134] 杨国强, 玉佳婷, 陈龙, 等. 基于二茂金属化合物的光刻胶及其制备方法和应用: CN112830944A[P]. 2021-05-25.
Yang G Q, Yu J T, Chen L, et al. Molecular glass chemically amplified photoresist based on Metallocene compounds, and preparation method and application: CN112830944A[P]. 2021-05-25.
- [135] 陈金平, 叶佳, 李嫒, 等. 基于金属纳米颗粒的光刻胶组合物及其应用: 202010769455.5 [P]. 2020-8-3.
Chen J, Ye J, Li Y, et al. Photoresist compositions based on metal nanoparticles and their applications: 202010769455.5 [P]. 2020-8-3.
- [136] 陈金平, 叶佳, 李嫒, 等. 基于二氧化铈纳米颗粒的有机/无机杂化光刻胶组合物: CN113443985A[P]. 2021-09-28.
Chen J P, Ye J, Li Y, et al. Organic/inorganic hybrid photoresist compositions based on cerium dioxide nanoparticles: CN113443985A[P]. 2021-09-28.