



## UvA-DARE (Digital Academic Repository)

### Organotin photoresists for extreme ultraviolet lithography

Zhang, Y.

**Publication date**

2019

**Document Version**

Other version

**License**

Other

[Link to publication](#)

**Citation for published version (APA):**

Zhang, Y. (2019). *Organotin photoresists for extreme ultraviolet lithography*.

**General rights**

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

**Disclaimer/Complaints regulations**

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

# Samenvatting

---

Fotolakken zijn lichtgevoelige materialen die worden gebruikt om patronen over te brengen in de fotolithografie. Nieuwe typen van fotolakken zijn nodig voor de nieuwe generatie fotolithografie, waarbij gebruik wordt gemaakt van extreem ultraviolet licht (EUV, golflengte 13.5 nm). In het onderzoeksgebied van fotolakken is er veel interesse in organotin-verbindingen, niet alleen vanwege hun potentiële toepassing als fotolak, maar ook vanuit fundamenteel oogpunt. Dit proefschrift spitst zich toe op twee soorten organotin-verbindingen die gebruikt worden als fotolakken: de tin-oxo kooien en tin(II) carboxylaat-verbindingen. We bestuderen de interactie van EUV en kortgolvig diep UV (225 nm) met de twee soorten organotin-verbindingen.

Hoofdstuk 1 geeft een overzicht van de onderwerpen fotolithografie en fotolakken. De ontwikkelingen die hierin plaatsvinden worden kort samengevat. Enkele metaal-bevattende fotolakken en hun reactiemechanismen worden besproken. Organotin-verbindingen zijn voor ons interessant als prototype voor de bestudering van de chemische reacties tijdens belichting. Dit is belangrijk om de principes van EUV-geïnduceerde chemische reacties te kunnen begrijpen, en het kan de wetenschappelijke basis vormen voor het optimaliseren van metaal-bevattende fotolakken in de nieuwe generatie fotolithografie.

In Hoofdstuk 2 introduceren we de experimentele methodes die we door het proefschrift heen hebben gebruikt. Met name XPS (fotoelektronspectroscopie met röntgenstraling) krijgt speciale aandacht, omdat deze techniek de chemische reactie in de dunne lagen fotolak goed kan karakteriseren.

In Hoofdstuk 3, 4 en 5 worden de chemische veranderingen besproken die in tin-oxo kooimoleculen optreden ten gevolge van de interactie met DUV fotonen. Deze veranderingen zijn bestudeerd met HAXPES (fotoelektronen-spectroscopie met harde röntgenstraling). In Hoofdstuk 3 maken we gebruik van HAXPES spectra van tin-oxo kooien met hydroxide-tegenionen (TinOH) en we vinden direct bewijs dat Sn-C bindingen worden verbroken bij belichting met DUV. We hebben de chemische veranderingen van tin-oxo kooien bij belichting onder lucht en stikstof (N<sub>2</sub>) atmosfeer met elkaar vergeleken, waaruit bleek dat de gemiddelde opbrengst van de fotochemische reactie hoger is onder lucht dan onder N<sub>2</sub>, maar in beide gevallen vrij laag (~1%). Een mechanisme wordt voorgesteld voor de reactie onder DUV-belichting van TinOH.

In Hoofdstuk 4 laten we zien dat niet alleen fotonen chemische reacties in de fotolak kunnen veroorzaken. Ook temperatuur-geïnduceerde processen in de lucht na belichting (bakprocessen) veroorzaken chemische reacties die de oplosbaarheid van de tin-oxo kooien verder verminderen. Deze reacties vinden plaats bij temperaturen waarbij het onbelichte deel van de fotolak stabiel is, en deze reacties kunnen gebruikt worden om de gevoeligheid van de fotolak te verhogen (zie Hoofdstuk 6). De fotochemische reacties onder stikstof leiden waarschijnlijk tot gedeeltelijke reductie van de tin-oxo kooi, terwijl bakken leidt tot oxidatie en het meer cross-linken van de tin-oxo kooien.

In Hoofdstuk 5 wordt de relatie tussen absorptie van DUV-fotonen en opbrengst van de chemische reactie verder onderzocht door drie soorten tin-oxo kooien te vergelijken, die dezelfde kooistructuur hebben maar drie verschillende tegenionen (hydroxide (TinOH), acetaat (TinA) en trifluoroacetaat (TinF)). De opbrengst van de chemische reacties zijn onderzocht door middel van XPS en UV-absorptiespectra. De veranderingen in oplosbaarheid van de fotolak-lagen zijn gekwantificeerd met behulp van contrast curves. De gevoeligheid van TinOH en TinA is vergelijkbaar, en hoger dan die van TinF. Dit bewijst dat de tegenionen een rol spelen in de stap van het chemische proces die leidt tot de omslag in oplosbaarheid. Interessant genoeg zijn effecten van de kleinere basiciteit en zwakkere vorming van waterstofbruggen terug te vinden in de Sn 3d XPS-spectra.

De mate van geschiktheid van tin-oxo kooien voor het schrijven van EUV-patronen wordt bestudeerd in Hoofdstuk 6 en in Hoofdstuk 8. In tin-oxo kooien kunnen negatieve patronen geschreven worden, zoals staat beschreven in Hoofdstuk 6. De geschiktheid van tin-oxo kooien met verschillende tegenionen (TinA en TinOH) voor het schrijven van patronen onder EUV-belichting wordt hierin onderzocht. De resultaten wijzen uit dat de gevoeligheid en de kwaliteit van de patronen wordt beïnvloed door de verschillende tegenionen (hydroxide (TinOH), acetaat (TinA) en malonaat (TinM)). Een mogelijke verklaring hiervoor is dat fysische eigenschappen, zoals oplosbaarheid, veranderd worden door het tegenion. De resultaten van Hoofdstuk 5 (die zijn verkregen nadat de resultaten uit Hoofdstuk 6 werden gepubliceerd) geven echter aan dat er een effect is van de tegenionen op de chemische reactiviteit in DUV fotochemie, en dit verschil kan ook invloed hebben op EUV-geïnduceerde reacties. De gevoeligheid van de tin-oxo kooi fotolak kan verbeterd worden door procescondities te optimaliseren, zoals laagdikte, “post-exposure bake” (PEB) temperatuur, en de omstandigheden waaronder de ontwikkelingsstap plaatsvindt. De thermische stabiliteit van TinOH-poeder is onderzocht met thermogravimetrische analyse (TGA), en er wordt aangetoond dat het poeder stabiel is tot minstens 100 °C. Door de patroongeschiktheid van TinOH te vergelijken bij verschillende baktemperaturen, is gevonden dat 100 °C de juiste

baktemperatuur is voor TinOH om negatieve patronen te schrijven. Ook hebben we gezien dat de gevoeligheid en patroonresolutie van TinOH beter wordt bij het toevoegen van een bakstap (PEB). Na een gedeeltelijke optimalisatie hebben we met TinOH als fotolak een patroon kunnen schrijven van 22 nm “half pitch” met een dosis van  $57 \text{ mJ cm}^{-2}$  EUV. Met TinA als fotolak werd, met een dosis van  $57 \text{ mJ cm}^{-2}$  aan EUV, een 30 nm half pitch patroon bereikt.

De chemische veranderingen in TinOH ten gevolge van EUV bestraling worden systematisch onderzocht in Hoofdstuk 7. Het reactiemechanisme van de tin-oxo kooien onder EUV-belichting wordt vergeleken met het mechanisme onder DUV-belichting. Verschillende vormen van XPS, gecombineerd met massaspectrometrie, worden gebruikt om fotochemie in de fotolaklagen te onderzoeken. Het fotoemissiespectrum van TinOH onder 92 eV belichting wordt voor het eerst beschreven, waarbij we bevestigen dat elektronen die zich bevinden in het Sn 4d orbitaal onder belichting van EUV een effectieve bron zijn van primaire elektronen. De afdampproducten, gasvormige producten die onder belichting van EUV vrijkomen, worden bestudeerd door een afdampanalysesysteem, in samenwerking met IMEC. Butaan, buteen en butanal komen vrij als TinOH wordt belicht met EUV, wat een verdere aanwijzing is dat de Sn-C binding verbroken kan worden onder EUV-belichting, zoals uit de XPS-analyses bleek. De DUV/EUV-belichte dunne TinOH-lagen werden geanalyseerd door middel van XPS en massaspectrometrie. Er werd gevonden dat de kwantumopbrengst van de chemische reactie voor EUV-belichting hoger is dan voor DUV-belichting. Een reactiemechanisme voor tin-oxo kooien die belicht worden door EUV wordt voorgesteld.

Als aanvulling op het onderzoek in Hoofdstuk 6 hebben we gevonden dat patronen kunnen worden gerealiseerd met positieve en negatieve toon door de tin-oxo kooien te gebruiken als fotolak bij hoge PEB-temperatuur. Dit fenomeen wordt verder onderzocht in Hoofdstuk 8. Het normale (negatieve) patroon zien we als we voor TinOH gebruik maken van PEB-temperaturen beneden  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , zoals te zien in Hoofdstuk 6. Als de PEB-temperatuur echter  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  bereikt, kan er een positief patroon gemaakt worden. Dit ‘dual tone’-fenomeen wordt gezien bij zowel EUV als elektronen-belichting. Door de verbinding te analyseren met TGA en XPS hebben we dit fenomeen gerelateerd aan het verlies van water dat plaatsvindt in het onbelichte TinOH bij deze temperatuur.

In Hoofdstuk 9 onderzoeken we de mogelijkheid om tin(II) carboxylaat-verbindingen te gebruiken als EUV-fotolakken. De geschiktheid van de patronen en de chemische reactie van dunne films van tin(II) acetaat en tin(II) ethylhexanoaat, onder belichting van DUV/EUV, worden bestudeerd. De gevoeligheid van deze twee verbindingen voor DUV/EUV-belichting wordt besproken. ‘Post-application

baking', het toevoegen van een bakstap vlak na aanbrengen van de dunne laag, heeft een groot effect op de moleculaire samenstelling. Beide verbindingen laten een duidelijke chemische verandering zien onder belichting. Patronen van hoge kwaliteit konden (nog) niet worden bereikt door deze twee verbindingen als fotolak te gebruiken.