

ФИЗИКА

УДК 538.22: 621.315.592

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЗИТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ; канд. физ.-мат. наук, доц. В.С. ПРОСОЛОВИЧ;
канд. физ.-мат. наук, доц. М.Г. ЛУКАШЕВИЧ; д-р физ.-мат. наук, проф. В.Б. ОДЖАЕВ;
канд. физ.-мат. наук Ю.Н. ЯНКОВСКИЙ
(Белорусский государственный университет, Минск);
канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ; Н.В. ВАБИЩЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет)

Методом атомно-силовой микроскопии экспериментально показано, что в процессе ионной имплантации на поверхности позитивного фоторезиста ФП9120 формируются неравномерно распределенные по поверхности конусообразные структуры. Высота, диаметр в основании и плотность распределения таких структур зависит от условий облучения и вида имплантированных ионов. Наблюдаемые при имплантации изменения морфологии поверхности фоторезиста обусловлены релаксацией напряжений, образовавшихся в процессе изготовления полимерной пленки, и радиационно-химическими процессами в приповерхностном слое фоторезиста.

Повышение степени интеграции обуславливает возрастание роли ионной имплантации в создании активных областей интегральных микросхем. Основным материалом, обеспечивающим маскирование ионного пучка, является фоторезист. Однако влияние ионной имплантации на морфологию поверхности фоторезистов практически не исследовано. Указанные обстоятельства и определили цель настоящей работы – исследование методом атомно-силовой микроскопии модификации ионным облучением поверхности позитивного фоторезиста ФП9120, представляющего собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенол-формальдегидной смолы.

Методика эксперимента. Пленка фоторезиста толщиной 1,8 мкм наносилась на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 (111) методом центрифугирования при скорости вращения 1800 об/мин. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и механическим способом на профилометре «Dectak». Имплантация ионами Ni^+ , Fe^+ , Ag^+ , V^+ и Sb^+ с энергией 30...60 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{15} \dots 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в режиме постоянного ионного тока (плотность ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^{-2}$) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на имплантаторах ИЛУ-3 и «Везувий-6». Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации на ИЛУ-3 использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт пленок с металлическим основанием, охлаждаемым водой [1]. Облучение γ -квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре и атмосферном давлении на установке МРХ- γ -25М. Мощность поглощенной дозы составляла $0,360 \pm 0,008 \text{ Гр/с}$. Интервал поглощенных доз 6...200 кГр.

Морфология поверхности модифицированной имплантацией полимерной пленки исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц на приборе Solver P-47. Использовались кантеливеры серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм. Значения среднеарифметической шероховатости R_a усреднялись по результатам не менее чем 10 измерений в различных точках образца.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Типичные для всех исследованных полимеров трёхмерные АСМ-изображения имплантированной поверхности показаны на рисунке 1. Рельеф исходной (неимплантированной) поверхности (рис. 1, а) достаточно гладкий, средняя арифметическая шероховатость R_a составляет $\sim 0,2 \text{ нм}$. Высота отдельных неровностей не превышает 1,5...2 нм.

Имплантация приводит к появлению на поверхности фоторезиста конусообразных структур (рис. 1, б), которые наблюдались при всех имплантированных ионах уже на начальных дозах. Высота, диаметр в основании и плотность таких образований зависела от вида имплантированного иона и условий облучения. Конусообразные структуры распределены по поверхности фоторезиста очень неравномерно. Среди них преобладают достаточно крупные структуры с диаметром в основании $\sim 100 \dots 150 \text{ нм}$ и высотой до 50...60 нм. С ростом дозы имплантации размеры конусообразных структур уменьшаются, их количество

растет и при дозах свыше $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ они начинают перекрываться (рис. 1, *з*). На отдельных образцах наблюдались «кратеры» (рис. 1, *д*), обусловленные, вероятнее всего, выходом остатков растворителя и азота, образующегося при радиационном разложении диазохинона.

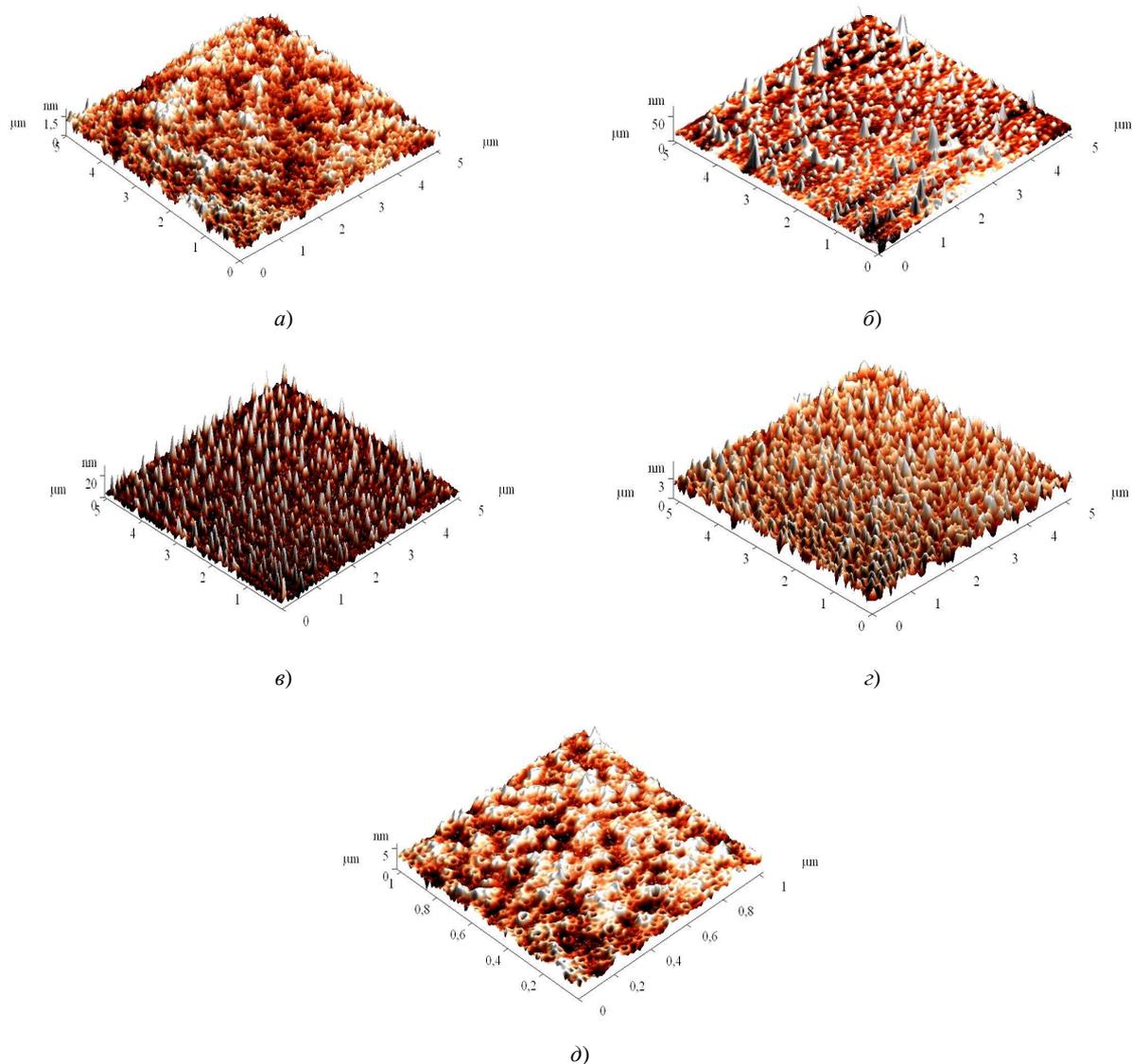


Рис. 1. Трёхмерные АСМ-изображения исходной (*а*) и имплантированных ионами Fe (*б-г*) и Ni (*д*) поверхностей фоторезиста (доза $\Phi \cdot 10^{16}, \text{ см}^{-2}$: *б* – 2,5; *в* – 7,5; *г*, *д* – 10)

С образованием конусообразных структур при имплантации связан существенный рост среднеарифметической шероховатости R_a (рис. 2) на начальных дозах имплантации. Отметим, что величина R_a существенным образом зависит от условий имплантации. Так, при имплантации на ускорителе «Везувий-6» величина R_a обычно ниже (примерно в 3...4 раза), чем на имплантаторе ИЛУ-3. Масса имплантируемого иона оказывает существенно меньшее влияние. Значения R_a для разных ионов различались не более чем на 50...60 % при имплантации на одном имплантаторе (см. рис. 2).

При увеличении дозы Φ имплантации наблюдается снижение величины R_a , причем для более тяжелых ионов это снижение наблюдается при меньших значениях Φ (рис. 2, *а*).

В отличие от работы [2], существенной усадки фоторезиста в процессе имплантации не наблюдается. Толщина пленки изменялась в пределах погрешности измерений, составлявшей $\sim 20 \text{ нм}$, при дозах имплантации вплоть до $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Эти экспериментальные результаты коррелируют с данными работы [3], полученными методом атомно-силовой микроскопии при имплантации тонким ионным пучком тонкой

полиимидной пленки. Так, в работе [3] показано, что распыление (усадка) пленки полиимида наблюдается при флюенсах ионов Fe^+ и Au^+ свыше $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и даже при $\Phi = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ величина усадки не превышала 80 нм, что существенно ниже толщины пленки. Такого же результата следовало ожидать и для полимерной пленки фоторезиста.

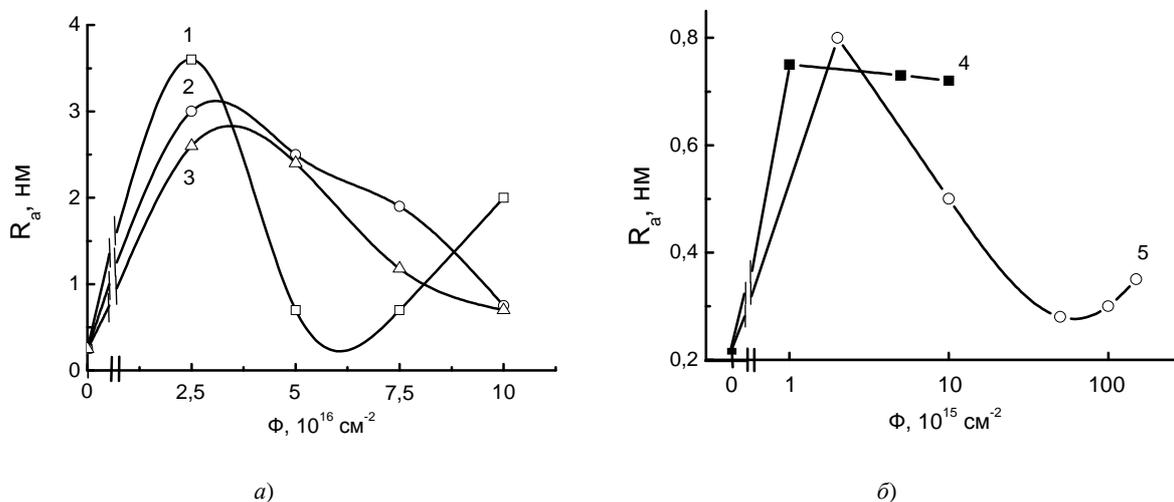


Рис. 2. Дозовые зависимости шероховатости R_a образцов, имплантированных ионами Ag (1), Ni (2) и Fe (3) на ускорителе ИЛУ-3 (а) и ионами В (4) и Sb (5) на ускорителе «Везувий-6» (б)

Объяснить полученные экспериментальные результаты можно с учетом следующего. При высокоэнергетичном воздействии происходит процесс ионизации, заключающийся в удалении электрона с определенной молекулярной орбитали и формировании так называемой «дырки». В макромолекулах следует учитывать возможность образования делокализованных ионизированных состояний с эффективным размером, существенно превышающим размер элементарного звена, и возможность быстрой (недиффузионной) миграции «дырки» по цепи макромолекулы на значительные в молекулярном масштабе расстояния. Первичные физические процессы (ионизация или возбуждение) и следующие за ними химические изменения (разрыв связи, деструкция молекулы) могут быть разделены существенным расстоянием вследствие эффективной миграции «дырок» и переноса возбуждения [4].

Следует также учитывать микрофазную неоднородность (микрогетерогенность) макроструктуры полимера. В полимерных материалах возможен перенос электрона или «дырки» через границу раздела фаз, что может привести к локализации радиационных повреждений в определенных микрообластях системы (например, вблизи раздела фаз) [4]. Проявлением такой локализации радиационно-индуцированной модификации полимеров, приводящей к локальному хаотичному вспучиванию поверхности полимера, и являются, на наш взгляд, наблюдавшиеся экспериментально конусообразные структуры на поверхности имплантированного полимера.

Возможен также другой подход к объяснению возникновения конусообразных структур на поверхности облученных полимеров, который дополняет изложенное выше и позволяет оценить размер конусообразных структур.

Этот подход предполагает наличие локальных упругих напряжений сжатия в полимере, например, у границы раздела микрофаз. Плотность упругой энергии в сжатом материале [5]

$$\omega = \frac{p^2}{2E},$$

где p – напряжение; E – модуль упругости.

При релаксации напряжений сжатия может приводить к формированию «конуса». Будем считать упругие напряжения сферическими с радиусом r , при образовании «конуса» освобождается упругая энергия в объеме $\sim r^3$, равная

$$-\Delta W_{\text{уп}} = \omega \cdot r^3 = \frac{p^2}{2E} \cdot r^3,$$

и требуется затрата работы на создание новой поверхности площадью $\sim l^2$

$$\Delta W_{\text{нов}} = l^2 \sigma,$$

где σ – поверхностная энергия; l – радиус конуса в основании.

Изменение энергии системы

$$\Delta W = -\Delta W_{\text{упр}} + \Delta W_{\text{нов}} = l^2 \sigma - \frac{p^2}{2E} \cdot r^3.$$

Предполагая полную релаксацию $\Delta W = 0$, можно оценить размеры конусов в основании:

$$l = p \left(\frac{r^3}{2E\sigma} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1)$$

Таким образом, размеры формирующихся «конусов» прямо пропорциональны величине напряжений сжатия и размерам напряженной области в степени 3/2.

Согласно формуле (1) нами была проведена оценка величины напряжений сжатия p , необходимой для формирования экспериментально наблюдавшихся конусообразных структур.

Для расчета этих напряжений использовались значения модуля упругости E и поверхностной энергии σ для полимерных пленок новолачной смолы (основы фоторезиста ФП9120), полиимида, ПЭТФ и полиэфирэфиркетона из [6].

Оказалось, что для формирования экспериментально наблюдавшихся конусообразных структур с диаметром в основании ~ 200 мкм достаточны упругие напряжения в пределах 0,1...1,0 МПа для всех использовавшихся в работе полимеров. Отметим, что такие значения напряжений характерны для пленок, полученных различными методами (в том числе методом центрифугирования) [7].

Высокоэнергетичное облучение выступает в данном случае в качестве лишь «спускового крючка» для высвобождения энергии, запасенной в деформированных областях полимера.

Такой подход способен с высокой степенью достоверности описать формирование конусообразных структур на начальных этапах (при минимальных флюенсах) облучения.

В области имплантации картина усложняется. Вследствие высокой локальной неоднородности процессов радиационно-индуцированной модификации полимеров в процессе их облучения возможна как релаксация существующих, так и формирование новых полей упругих напряжений вблизи вновь сформированных межфазных границ раздела. Кроме того, в процессе имплантации возможно распыление сформировавшихся ранее конусообразных структур.

Указанные обстоятельства могут приводить к трансформации конусообразных структур и снижению среднеарифметической шероховатости R_a поверхности фоторезиста, наблюдавшейся в диапазоне флюенсов $(1...5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Возрастание R_a при Ф свыше $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ обусловлено, на наш взгляд, преимущественно деструкцией и распылением приповерхностного слоя полимера и образованием углеродно-металлических нанокластеров. Распыление приповерхностного слоя в процессе ионной имплантации может приводить к выходу на поверхность полимера углеродно-металлических нанокластеров, сформировавшихся в имплантированном слое на начальной стадии имплантации. При этом скорость распыления металлических нанокластеров ниже, чем скорость деструкции и распыления окружающих их остатков полимерной матрицы. Поэтому при этих дозах на поверхности полимера формируется лабиринтоподобная структура, коррелирующая со структурой металлических нанокластеров (см. рис. 1, д).

Существенно более низкие значения R_a при имплантации на имплантаторе «Везувий-6» (см. рис. 2, б) по сравнению с ИЛУ-3 (см. рис. 2, а) обусловлены техническими особенностями этих имплантаторов. «Везувий-6» имеет вращающийся барабан, вследствие чего имплантация носит квазиимпульсный характер. С другой стороны, в ИЛУ-3 пластина постоянно находится под пучком ионов.

Закключение. Экспериментально показано, что в процессе ионной имплантации происходит модификация морфологии поверхности позитивного фоторезиста ФП9120, выражающаяся в формировании неравномерно распределенных по поверхности конусообразных структур. Высота, диаметр в основании и плотность распределения таких структур зависит от условий облучения и вида имплантированных ионов. Наблюдаемые при имплантации изменения морфологии поверхности фоторезиста обусловлены ре-

лаксации напряжений, образовавшихся в процессе изготовления полимерной пленки, и радиационно-химическими процессами в приповерхностном слое фоторезиста.

ЛИТЕРАТУРА

1. Modification of magnetic properties of polyethyleneterephthalate by iron implantation / M.G. Lukashchovich [et al.] // Nucl. Instr. Meth. B. – 2007. – V. 257, № 1–2. – P. 589–592.
2. Применение фоторезистивных масок для маскирования ионного пучка в технологии КМОП-интегральных схем / С.В. Гранько и [др.] // Вестн. Нижегород. ун-та. Сер. Физика. – 2001. – № 2. – С. 41–47.
3. Формирование низкоразмерных структур на полимерной пленке фокусированным ионным пучком / А.А. Харченко [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2012. – № 2. – С. 29–31.
4. Экспериментальные методы химии высоких энергий / под общ. ред. М.Я. Мельникова. – М.: МГУ, 2009.
5. Щукин, Е.Д. Влияние активной среды на механическую устойчивость и повреждаемость поверхности твердого тела / Е.Д. Щукин // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. – 2012. – Т. 53, № 1. – С. 50–72.
6. Энциклопедия полимеров. – М.: Сов. Энцикл., 1974 .
7. Расчетно-экспериментальное исследование формирования структуры термоэлектрического материала на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом горячей экструзии / М.Г. Лаврентьев [и др.] // Термоэлектричество. – 2012. – № 4. – С. 36–42.

Поступила 11.09.2014

SURFACE MODIFICATION OF POSITIVE PHOTORESIST BY ION IMPLANTATION

**D. BRINKEVICH, V. PROSOLOVICH, M. LUKASHEVICH, V. ODZHAEV, Y. YANKOVSKI,
S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH**

By atomic force microscopy it was experimentally shown that cone-shaped structures are formed on the surface of positive photoresist FP9120 in the process of ion implantation. These structures are uniformly distributed over the surface of the photoresist. The height, diameter at base and the distribution density of these structures depends on the irradiation conditions and the type of the implanted ions. The changes of the surface morphology of the photoresist observed in the implantation are due to the relaxation of stresses generated during the manufacture of the polymer film, and radiation-chemical processes in the surface layer of the photoresist.