

УДК 621.315.592: 546.28

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ФОТОРЕЗИСТА НА КРЕМНИИ МЕТОДОМ СКЛЕРОМЕТРИИ

*канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ,
(Полоцкий государственный университет);
канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук, доц. В.С. ПРОСОЛОВИЧ,
канд. физ.-мат. наук Ю.Н. ЯНКОВСКИЙ
(Белорусский государственный университет, Минск)*

Методами индентирования и склерометрии исследованы прочностные свойства структур фоторезист-кремний. Пленки позитивного фоторезиста ФП-9120 толщиной 1,0–5,0 мкм наносились на пластины кремния различных марок методом центрифугирования. Установлено, что микротвердость, определяемая методом склерометрии, на 20–40 % больше микротвердости, полученной методом микроиндентирования. При использовании нагрузки, равной 1–2 г, более точные значения микротвердости измерены методом склерометрии. Увеличение нагрузки до 10 и более грамм приводит к нивелированию указанного различий – значения микротвердости, полученные обоими методами, совпадают.

Введение. В качестве масок в современных процессах субмикронной литографии важную роль играют диазохинон-новолачные (ДХН) резисты [1]. К наиболее распространенным среди них относится позитивный фоторезист ФП9120, представляющий собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенол-формальдегидной смолы.

Цель настоящей работы – изучение возможности применения метода склерометрии для исследования прочностных свойств пленок ФП9120, нанесенных на пластины монокристаллического кремния различных марок.

Методика эксперимента. Пленка фоторезиста толщиной от 1,0 до 5,0 мкм наносилась на поверхность пластин (диаметр 100 см) кремния различных марок (табл. 1) методом центрифугирования на ПО «Интеграл». Толщина пленки фоторезиста $h_{\text{пл}}$ определялась скоростью вращения и составляла: 1,0 мкм при скорости вращения $\nu = 8300$ об/мин; ~ 1,8 мкм – при $\nu = 2900$ об/мин; ~ 2,5 мкм – при $\nu = 1200$ об/мин. Пленки толщиной $h_{\text{пл}} = 5,0$ мкм формировались в две стадии со скоростью вращения $\nu = 1800$ об/мин на обеих стадиях. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 по 5 фиксированным точкам (центр, верх, низ, слева, справа) на каждой пластине, при этом отклонения от среднего значения для всех исследуемых образцов (независимо от ориентации и легирования пластины) не превышали 2 %, что близко к погрешности измерений.

Таблица 1 – Использувавшиеся пластины кремния

Марка	Ориентация	Удельное сопротивление, Ом-см	Легирующая примесь
КДБ 10	(111)	10	Бор
КДБ 0,005	(111)	0,005	Бор
КЭС 0,01	(111)	0,01	Сурьма
КДБ 12	(100)	12	Бор
КДБ 4,5	(100)	4,5	Бор
КЭФ 4,5	(100)	4,5	Фосфор

Исследование прочностных свойств структур фоторезист-кремний проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 методом склерометрии – царапанием ребром четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием в оправе типа НПМ и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$ [2]. Нагрузка P на индентор варьировалась в пределах 1–20 г. Скорость движения индентора изменялась в диапазоне 40–120 мкм/с. Наносилось не менее 7 канавок (царапин) при каждой нагрузке и скорости движения индентора и измерялась их ширина. Значения склерометрической микротвердости $H_{\square}^{\text{скл}}$ вычислялись по средней ширине канавок согласно формуле [3]

$$H_{\square}^{\text{скл}} = \frac{3,708P}{b^2},$$

где b – средняя ширина канавки.

Для сравнения на этом же приборе ПМТ-3 и этой же пирамидой проводились измерения микротвердости методом микроиндентирования по восстановленному отпечатку с использованием стандартной методики [4]. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики по методике, изложенной в [5]. Величина микротвердости H^u рассчитывалась по средней величине диагонали отпечатка d согласно формуле [5]

$$H^u = \frac{1,854P}{d^2}.$$

Имплантация ионами B^+ (энергия 100 кэВ) и P^+ (энергия 60 кэВ) в интервале доз $5 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ 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 ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6». 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.

На рисунке 1 представлены типичные микрофотографии канавок поверхности пленки фоторезиста. Царапины имеют ровные края и пригодны для измерения ширины. У края царапины наблюдаются трещины в пленке фоторезиста, величина которых возрастает при увеличении нагрузки. При условии, что глубина проникновения индентора меньше толщины пленки фоторезиста, значения склерометрической микротвердости для одного и того же образца совпадали или были близки друг к другу. Для пленок толщиной 5 мкм это условие соответствует нагрузкам до 5 г включительно (табл. 2). Таким образом, материал подложки не оказывает влияния на результат измерений и согласно [3] царапание алмазными наконечниками при указанных нагрузках пригодно для измерения склерометрической микротвердости пленок фоторезиста.

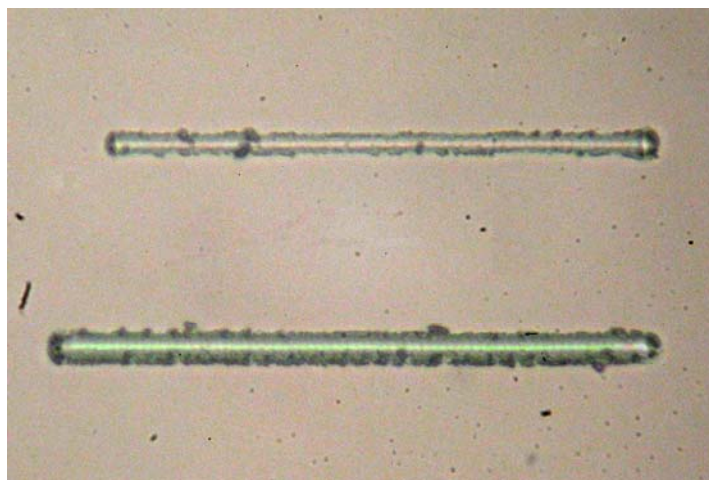


Рисунок 1 – Микрофотографии царапин поверхности пленки фоторезиста толщиной 1,8 мкм при нагрузках 1 г (верхняя полоса) и 2 г (нижняя полоса, $b \approx 12 \text{ мкм}$)

Выбор нагрузки определяется толщиной пленки $h_{пл}$. Так, для $h_{пл} = 1,8 \text{ мкм}$ величина нагрузки не должна превышать 1 г, а для $h_{пл} = 5 \text{ мкм}$ допустимы нагрузки в диапазоне 1–5 г. Выбор нагрузки в каждом конкретном случае обусловлен тем, что индентор не должен достигать границы раздела фоторезист-кремний. Рекомендуется использовать минимальные нагрузки, дающие царапины с шириной, пригодной для измерения. В нашем случае достаточна нагрузка 1 г для всех исследуемых пленок.

При увеличении нагрузки до 5 г и выше индентор проникает в кремниевую подложку (рис. 2). У границ царапины возникает большое количество трещин и, вероятно, локальные отслоения пленки от подложки (см. рис. 2). При этом значения склерометрической микротвердости снижаются (см. табл. 2). Измерения, представленные в таблице 2, выполнялись при скорости движения индентора 50 мкм/с. Увеличение скорости движения индентора в 2 раза приводило к уменьшению в 1,2 раза ширины царапины и, соответственно, к увеличению измеренной микротвердости в 1,44 раза. Таким образом, скорость движе-

ния индентора не должна превышать 50 мкм/с. Увеличение скорости индентора приводит к завышению значений микротвердости по сравнению с истинными значениями. Указанный эффект может быть обусловлен приподниманием индентора при высокой скорости движения.

Таблица 2 – Склерометрические исследования пленок ФП 9120 на пластинах кремния

Марка кремния	Толщина пленки $h_{пл}$, мкм	Нагрузка P , г	Средняя ширина канавки b , мкм	Глубина h , мкм	Склерометрическая микротвердость $H_{\square}^{скл}$, ГПа
КДБ 12 (100)	1,8	1	7,05	1,01	0,73
		2	13,20	1,89	0,42
		5	21,90	3,13	0,38
	2,5	1	7,40	1,07	0,63
		2	12,75	1,82	0,45
		5	20,40	2,91	0,44
	5,0	1	7,40	1,07	0,63
		2	11,25	1,61	0,56
		5	18,00	2,57	0,57
КЭС 0,01 (111)	1,8	1	7,35	1,05	0,67
		2	11,10	1,59	0,59
		5	21,00	3,00	0,41
КЭФ 4,5 (100)	1,8	1	7,20	1,03	0,70
		2	12,45	1,78	0,47
		5	21,60	3,09	0,39

Примечание. Глубина проникновения индентора h рассчитывалась из соотношения $b = 7h$, справедливого для четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием.

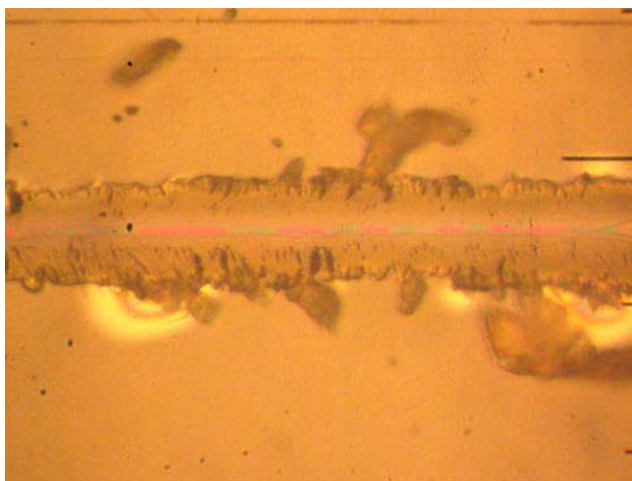


Рисунок 2 – Микрофотографии царапины поверхности пленки фоторезиста толщиной 1,8 мкм при нагрузке 5 г

Примечание. Индентор проникает в кремниевую подложку.

Механизм образования канавок на испытываемой поверхности при царапании ребром сопровождается пластическим деформированием материала преимущественно сдвигом в сторону и смещением его

в направлении от оси к краям канавки [3]. Это приводит к формированию навалов у края царапины при испытании твердых металлов и сплавов. В наших экспериментах с полимерными фоторезистивными пленками таких навалов у границ канавки не обнаружено.

Установлено, что микротвердость, определяемая методом микроиндентирования H^u , на 20–40 % меньше микротвердости, полученной методом склерометрии. Причем H^u зависит от приложенной нагрузки – она возрастает при увеличении нагрузки даже при минимальных значениях P (1–2 г), когда влияние подложки при измерении методом склерометрии не сказывается. Следовательно, метод индентирования мало пригоден для измерений тонких ($h_{пл} = 1,0–2,5$ мкм) пленок фоторезиста.

Вероятнее всего, это может быть обусловлено влиянием полей упругих напряжений вблизи поверхности фоторезистивной пленки. Упругие напряжения возникают при сушке нанесенных на кремний фоторезистивных пленок. Они растягивают отпечаток, сформировавшийся при индентировании, что приводит к увеличению его диагонали и, соответственно, к заниженным значениям микротвердости при измерении методом индентирования с использованием малых нагрузок. Наглядно этот механизм представлен на рисунке 3. Следует учесть, что при проникновении индентора в кремний на фотографии наблюдались 2 отпечатка:

- на границе воздух-полимер (с размерами диагонали D^{uzm});
- на границе полимер-Si (размер диагонали d).

Учитывая, что глубина проникновения индентора h и его диагональ d связаны соотношением $d = 7h$, и опираясь на подобие треугольников (рис. 3), можно оценить истинную величину диагонали индентора D на границе раздела воздух-полимер. Она меньше измеренной диагонали отпечатка D^{uzm} на 10–20 %, что и приводило к заниженным значениям микротвердости, измеренной методом индентирования. Различия между D^{uzm} и истинной величиной D возрастают при снижении нагрузки.

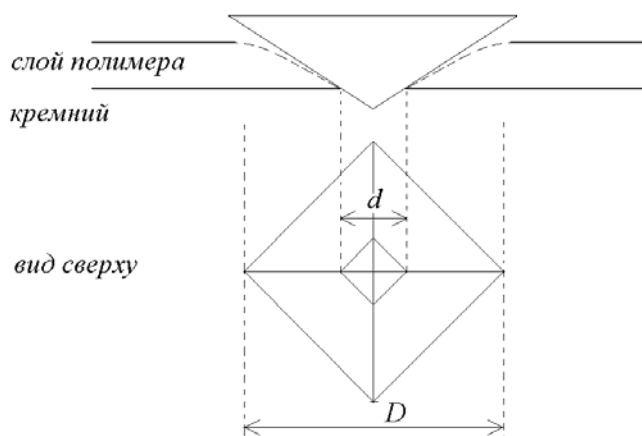


Рисунок 3 – Схема проникновения индентора в структуру полимер-кремний

Таким образом, при использовании нагрузки P , равной 1–2 г, более точные значения микротвердости получают с помощью метода склерометрии. На стабильность и точность измерений H методом микроиндентирования при малых нагрузках может оказывать влияние перемычка (линия стыка противоположных граней), возникающая на вершине четырехгранной пирамиды при ее изготовлении [2]. В процессе индентирования перемычка оказывает дополнительное нестабильное сопротивление вдавливанию, которое выявляется в основном при сравнительно малой глубине отпечатка h , одного порядка с размером перемычки. Увеличение нагрузки до 10 и более грамм приводит к нивелированию указанных различий – значения микротвердости, полученные обоими методами, совпадают.

Имплантация ионов бора и фосфора, а также облучение γ -квантами, приводят к увеличению как склерометрической микротвердости $H_{\square}^{скл}$, так и микротвердости H^u , измеренной методом индентирования, и исчезновению различий между ними. При этом возрастает дисперсия микротвердости, измеренная при малых нагрузках, появляются растрескивания вокруг отпечатков и склерометрических полос. Это свидетельствует о существенном возрастании неоднородности фоторезистивной пленки и развитии в ней полей упругих напряжений после ионной имплантации. Увеличение дозы имплантации приводит к уменьшению зоны разрушения вокруг склерометрических полос, аре-

олы (предположительно, навалы) пропадают, возникают трещины в пределах отпечатка индентора и склерометрических полос.

Заключение. Таким образом, показано, что метод царапания ребром четырехгранной алмазной пирамиды (метод склерометрии) пригоден для измерения микротвердости фоторезистивных пленок толщиной от 1,0 мкм. При этом рекомендуемые нагрузки составляют 1–2 г. Метод индентирования имеет ограниченные возможности при исследовании указанных пленок вследствие влияния полей упругих напряжений вблизи поверхности пленки, которые растягивают отпечаток, что приводит к увеличению его диагонали и, соответственно, к заниженным значениям микротвердости при измерении методом индентирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моро, У. МикролитогRAFия. Принципы, методы, материалы : в 2 ч. / У. Моро. – М. : Мир, 1990. – Ч. 2. – 632 с.
2. Наконечники и бойки алмазные к приборам для измерения твердых металлов и сплавов. Технические условия : ГОСТ 9377-81. – М. : Изд-во стандартов, 1981. – 10 с.
3. Измерение микротвердости царапанием алмазными наконечниками : ГОСТ 21318-75. – введ. 01.07.76 г. – М. : Изд-во стандартов, 1976. – 30 с.
4. Бринкевич, Д.И. Микромеханические свойства эпитаксиальных слоев GaP, легированных редкоземельным элементом диспрозием / Д.И. Бринкевич, Н.В. Вабищевич, В.С. Просолович // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 8. – С. 878–883.
5. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников : ГОСТ 9450-76. – введ. 01.01.77 г. : с изм. – М. : Изд-во стандартов, 1993. – 35 с.

Поступила 21.09.2015

STUDY OF STRENGTH PROPERTIES OF PHOTORESIST FILMS ON SILICON BY THE SCRATCHING METHOD

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

The strength properties of the structures of the photoresist-silicon was investigated by indenting and scratching methods. Film positive photoresist with thickness of 1.0–5.0 μm was deposited on silicon wafers of various brands by the centrifugation method. It was found that the microhardness as determined by sclerometer, 20–40 % more than microhardness obtained by the microindentation methods. When using the load, which equals 1–2 g, more accurate values of microhardness gives the scratching method. Increasing the load to 10 or more grams leads to a leveling of the specified differences – values of microhardness obtained by both methods coincide.