

УДК 541.183

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА НА КРЕМНИИ

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

(Белорусский государственный университет, Минск)

Исследованы адгезионные и прочностные свойства структур фоторезист ФП9120 – кремний, облученных γ -квантами ^{60}Co дозами до 300 кГр. Облучение приводит к снижению микротвердости структур фоторезист – кремний при нагрузках 5 г и выше, что связано с ухудшением адгезии пленки позитивного фоторезиста ФП9120 к кремнию после γ -облучения. Заметные изменения прочностных и адгезионных свойств структур фоторезист – кремний наблюдались при дозах γ -квантов свыше 200 кГр. Удельная энергия отслаивания G пленок фоторезиста толщиной 1,0 мкм снижалась после облучения γ -квантами в 1,5–4 раза, что обусловлено, вероятнее всего, разрывом связей Si–O–C на границе раздела фоторезист – кремний.

Ключевые слова: диазохинон-новолачный резист, γ -облучение, микротвердость, адгезия.

Введение. Диазохинон-новолачные (ДХН) резисты широко применяются в качестве светочувствительного материала в фотолитографических процессах при изготовлении полупроводниковых приборов, интегральных схем, печатных плат и металлизированных шаблонов [1–3]. Позитивный фоторезист марки ФП9120, представляющий собой композит из светочувствительного нафтохинондиазида и смеси фенол- и крезолоформальдегидных смол в соотношении 1:5, широко используется в современной полупроводниковой электронике в качестве защитного светочувствительного материала в субмикронных фотолитографических процессах при изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных микросхем [2; 4]. Одной из наиболее важных характеристик фоторезистивных пленок является адгезия к подложке монокристаллического кремния. Ранее в [2; 5–6] показано, что имплантация ионов сурьмы, бора и фосфора существенным образом изменяет адгезионные свойства пленок диазохинон-новолачного резиста к кремнию. Целью настоящей работы являлось исследование адгезионных и прочностных свойств пленок диазохинон-новолачного фоторезиста марки ФП9120, подвергнутых γ -облучению.

Материалы и методы. Пленки диазохинон-новолачного фоторезиста (ФР) марки ФП9120 толщиной 1,0 мкм наносились на поверхность пластин (диаметр 100 мм) кремния р-типа с удельным сопротивлением 10 Ом·см и ориентацией (111) методом центрифугирования [7]. Толщина пленок ФР контролировалась с помощью профилометра «Dectak». Отклонения от среднего значения по пластине для всех образцов не превышали 1%. Исследование прочностных свойств проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 методом микроиндентирования. Нагрузка на индентор в виде четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием в оправе типа НПМ и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$ варьировалась в пределах 1–100 г; длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой – 5 с. Измерения микротвердости H проводились по восстановленному отпечатку согласно ГОСТ 9450-76. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики [8].

Для количественной оценки адгезионных свойств пленки определяли удельную энергию отслаивания пленок G , широко используемую для исследования различных полимерных пленок на стеклянных подложках [9] и рассчитываемую по формуле

$$G = \frac{0,627H^2h(1-\nu^2)}{E(1+\nu+2(1-\nu)Hl^2/P)^2}, \quad (1)$$

где h – толщина пленки;

ν – коэффициент Пуассона (использовалось значение 0,3);

E – модуль Юнга (для исследовавшейся пленки 8 ГПа);

P – нагрузка на индентор;

l – длина трещины расслоения.

Длина трещины расслоения принималась равной расстоянию от центра отпечатка до границы разрушения сферической области. Для каждого отпечатка длина трещины расслоения определялась из среднего

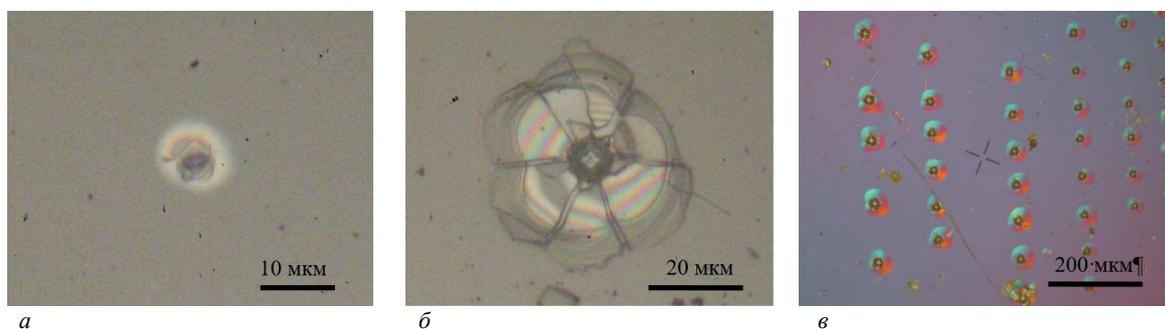
значения от двух диаметров d_{cp} сферы разрушения: $l_i = 1/2 d_{cp}$. Затем рассчитывалось среднее значение длины трещины расслоения для всей серии отпечатков данной нагрузки. Значение микротвердости H полимера для расчетов G выбиралось для тех нагрузок, при которых индентор не прокалывает слой полимера и достигает границы полимер – подложка. Для пленок толщиной 1,0–2,5 мкм эта нагрузка лежала в диапазоне от 2–5 г.

Для надлежащей визуализации отпечатка измерения выполнялись в отраженном свете на микроскопе Axiovert 10 с использованием стандартных методов светлого и темного поля [10]. Для выявления анизотропии полимера при индентировании использовали поляризационный метод [8]. Для визуализации рельефа поверхности исследуемого материала применяли метод дифференциально-интерференционного контраста [11; 12].

Облучение γ -квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении на установке МРХ- γ -25М [13]. Мощность поглощенной дозы составляла $0,120 \pm 0,006$ Гр/с. Поглощенные дозы находились в интервале от 1 до 300 кГр. Часть образцов перед облучением γ -квантами имплантировалась ионами фосфора P^+ (энергия 100 кэВ) и бора B^+ (энергия 60 кэВ) на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6» по методике, описанной в [14].

Результаты и обсуждение. Воздействие на индентор небольшими нагрузками вызывало появление вокруг отпечатка светлых сферических областей (рисунок 1, а), вызванных, вероятнее всего, вспучиванием фоторезистивной пленки. Релаксация растягивающих напряжений в пленке после прекращения действия индентора обуславливала бочковидную форму отпечатков. Увеличение нагрузки на индентор, при котором последний достигает границы раздела фоторезист – кремний, приводит к существенному изменению формы светлых областей: они теряют симметричность и растрескиваются, а на границе раздела внутри отпечатков наблюдаются четкие четырехгранники (рисунок 1, б). Обнаруженные эффекты свидетельствуют о возможном отслоении пленки ФР от подложки под воздействием индентора. Облучение γ -квантами на форму отпечатков существенного влияния не оказывало.

При индентировании пленок толщиной свыше 2,0 мкм вокруг отпечатков видна сферическая зона деформации (навалы), выявляемая методом дифференциально-интерференционного контраста (рисунок 1, в). В тонких пленках, когда индентор проникает в кремний, подобная зона не наблюдалась. Внутри зоны деформации определялись радиальные трещины, формирующие зону разрушений, которая составляла 90–70% от зоны деформации.



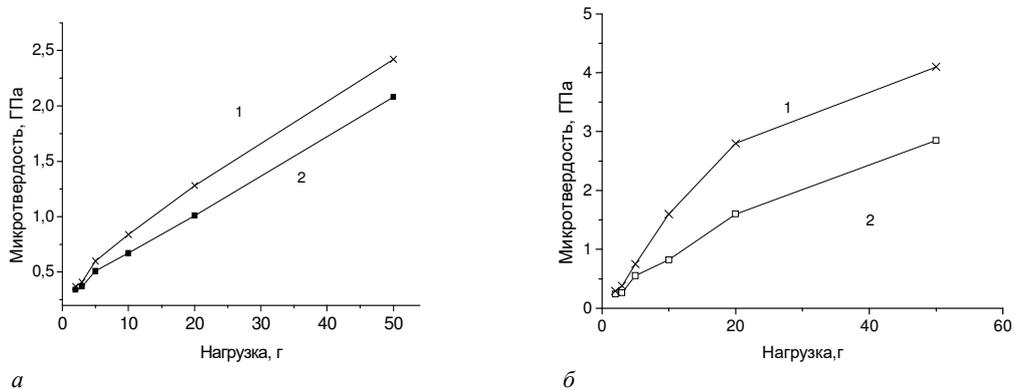
а, б – метод темного поля; в – метод дифференциально-интерференционного контраста

Рисунок 1. – Фотографии характерных отпечатков индентора при нагрузках 2 г (а, в) и 100 г (б) для облученных γ -квантами структур фоторезист – кремний. Толщина пленки ФР – 1 мкм.

Величина микротвердости H всех образцов при нагрузке 2 г составляла $\sim 0,3$ ГПа. Облучение γ -квантами на величину микротвердости фоторезистивной пленки при малых нагрузках влияния не оказывало (рисунок 2). Зондирование пленки индентором по глубине показало рост микротвердости фоторезиста по мере приближения к границе раздела фоторезист – кремний. Существенное же увеличение H обнаружено при нагрузках на индентор, соответствующих его внедрению в кремниевую подложку для пленок толщиной 1,0 мкм при нагрузках 10 г и выше (см. рисунок 2). Такое поведение микротвердости характерно для «мягких» пленок на «твердых» подложках [15].

Облучение γ -квантами привело к снижению микротвердости при нагрузках 5 г и выше (см. рисунок 2). Наиболее отчетливо указанный эффект наблюдался в предварительно имплантированных структурах фоторезист – кремний (рисунок 2, б). При указанных выше нагрузках индентор пересекает границу раздела фоторезист – кремний. Известно, что γ -облучение в дозе до 300 кГр не оказывает существенного влияния на микротвердость монокристаллического кремния [16]. Учитывая это, приведенные на рисунке 2 зависимости микротвердости от нагрузки обусловлены, вероятнее всего, снижением адгезии пленки ФР к кремнию после

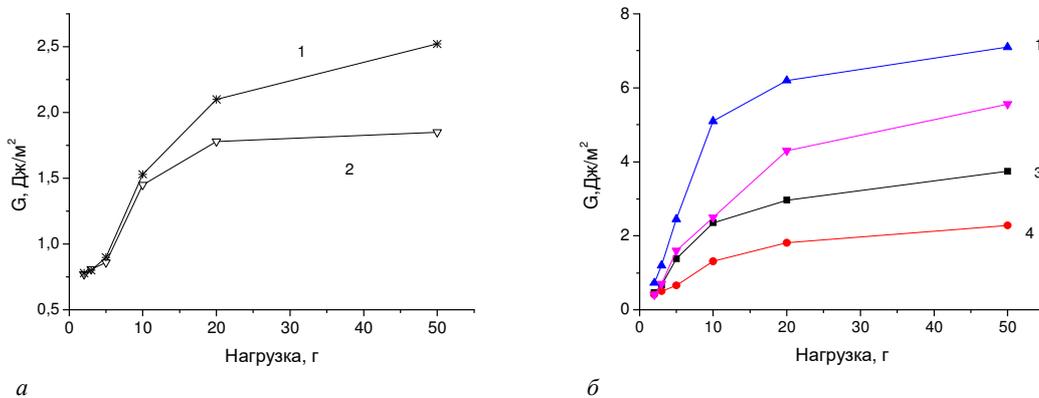
γ -облучения, что согласуется с ранее полученными экспериментальными данными. Так, ранее в работах [2; 5–7] было показано, что высокоэнергетические воздействия, в частности, ионная имплантация, могут существенным образом изменять адгезию пленок диазохинон-новолачного резиста к кремнию.



1 – доза γ -квантов 0 кГр; 2 – доза γ -квантов 270 кГр

Рисунок 2. – Зависимости микротвердости от величины нагрузки для исходных (а) и имплантированных P^+ (б) структур фоторезист – кремний толщиной 1 мкм

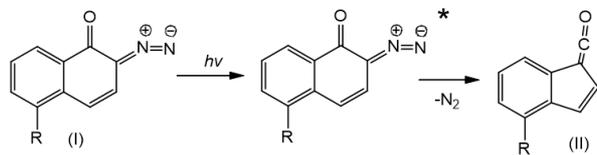
Для проверки этого предположения по длине трещин расслоения согласно формуле (1) была рассчитана удельная энергия отслаивания пленок G . Оказалось (рисунок 3), что, действительно, γ -облучение приводит к снижению значений G при преобладании латеральной составляющей отрывного усилия (нагрузка свыше 10 г). Причем этот эффект существенно (более чем в 5 раз) выше в образцах, предварительно имплантированных фосфором или бором (рисунок 3, б). Так, если в исходных (не имплантированных) образцах γ -облучение приводило к снижению величины G в 1,4 раза, то в имплантированных пленках такое снижение существенно выше: в 2,4 раза при имплантации B^+ и 2,8 раза при имплантации P^+ .



1, 3 – доза γ -квантов 0 кГр; 2, 4 – доза γ -квантов 270 кГр

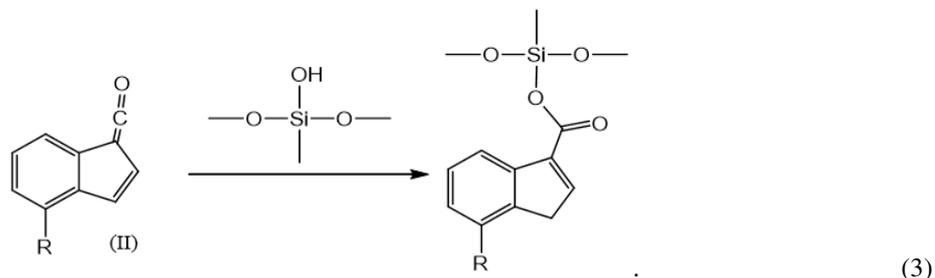
Рисунок 3. – Зависимости удельной энергии отслаивания G от величины нагрузки для исходных (а) и имплантированных (б) P^+ (1, 3) и B^+ (2, 4) структур фоторезист – кремний. Толщина пленки ФР – 1 мкм

Основным механизмом адгезионного взаимодействия фенолформальдегидного фоторезиста ФП9120 и монокристаллического кремния являются радиационно-индуцированные процессы с участием фоточувствительного компонента фоторезиста – орто-нафтохинондиазида (I). Это соединение, химически привитое к фенолформалорто-нафтохинондиазиддегидной смоле, способно под действием фотонов с энергией 2,8–4,0 эВ (УФ-излучение) претерпевать деазотирование по реакции (2) с образованием высокорекреационноспособного кетена (II) [1; 2]:



(2)

Ранее в работах [5; 6] показано, что адгезия фоторезиста ФП9120 к монокристаллическому кремнию обусловлена взаимодействием кетена с окислом кремния по реакции (3) с образованием сложноэфирных сшивок между гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя кремниевой пластины и карбоксильной группой 1-Н-инден-3-карбоновой кислоты:



Вероятнее всего, γ -облучение приводит к разрушению нестабильной 1-Н-инден-3-карбоновой кислоты и, соответственно, разрыву связей в Si–O–C группе. Это предположение согласуется с результатами измерений спектров поглощения, в которых интенсивность полос колебаний, связанных с Si–O–C группой, снижается при γ -облучении [5; 17].

Отметим, что заметные изменения прочностных свойств структур фоторезист – кремний наблюдались при дозах γ -квантов свыше 200 кГр, что также коррелирует с результатами измерений спектров нарушенного полного внутреннего отражения [6; 18].

Заключение. Таким образом, установлено, что облучение γ -квантами приводит к снижению микротвердости структур фоторезист – кремний при нагрузках 5 г и выше, причем заметные изменения прочностных свойств структур фоторезист ФП9120 – кремний наблюдались при дозах γ -квантов свыше 200 кГр. Это связано с ухудшением адгезии пленки диазохинонноволочного фоторезиста ФП9120 к кремнию после γ -облучения. Удельная энергия отслаивания G пленок фоторезиста толщиной 1,0 мкм снижается после облучения γ -квантами дозой 270 кГр в 1,5–4 раза, что обусловлено, вероятнее всего, разрывом связей Si–O–C на границе раздела фоторезист – кремний. Полученные методом индентирования экспериментальные данные коррелируют с результатами измерений спектров нарушенного полного внутреннего отражения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моро, У. Микролитография. Принципы, методы, материалы : в 2-х ч. / У. Моро. – М. : Мир, 1990. – Ч. 2. – 632 с.
2. Ионная имплантация позитивных фоторезистов / Д.И. Бринкевич [и др.]. // Микроэлектроника. – 2014. – Т. 43, № 3. – С. 193–199.
3. DNQ-novolac photoresist revisited: ¹H and ¹³C NMR evidence for a novel photoreaction mechanism / Roy Debmalaya [et al.] // Magnetic resonance in chemistry. – 2003. – V. 41. – P. 84–90.
4. Серия позитивных фоторезистов ФП-9120-1.0; ФП-9120-1.8; ФП-9120-2.0 : ТУ 2378-015-29135749-2015 : Введ 28.09.15. – М. : ЗАО «Фраст-М», 2015. – 45 с.
5. Adhesion of diazoquinon-novolac photoresist films with implanted boron and phosphorus ions to single-crystal silicon / S.A. Vabishchevich [et al.] // High energy chemistry. – 2020. – V. 54, № 1. – P. 46–50.
6. Механизм адгезионного взаимодействия пленок диазохинон-новолочного фоторезиста с монокристаллическим кремнием/ Бринкевич С.Д. [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т. 87, № 4. – С. 589–594.
7. Прочностные свойства структур фоторезист ФП9120 – кремний / С.А. Вабищевич [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2014. – № 12. – С. 69–73.
8. Микротвердость пленок полиимида и полиэтилентерефталата, облученных гамма-квантами ⁶⁰Co / Д.И. Бринкевич [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2017. – № 12. – С. 30–34.
9. Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coating on glass / J. Malzbender [et al.] // Materials Science and Engineering R. – 2002. – V. 36 – P. 47–103.
10. Анисович, А.Г. Искусство металлографии: использование методов оптического контрастирования / А.Г. Анисович // Вестн. НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2016. – № 1. – С. 36–42.
11. Анисович, А.Г. Визуализация поверхности методом дифференциально-интерференционного контраста / А.Г. Анисович, И.Н. Румянцева // Литье и металлургия. – 2013. – № 3. – С. 156–162.
12. Анисович, А.Г. Оптические эффекты при микроскопии неметаллических материалов / А.Г. Анисович // Литье и металлургия. – 2017. – № 1. – С. 110–114.
13. Вабищевич, С.А. Прочностные свойства структур фоторезист – кремний, γ -облученных и имплантированных ионами В⁺ и Р⁺/ С.А. Вабищевич [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2016. – № 12. – С. 30–36.
14. EPR Spectroscopy of Diazoquinon-Novolac Resist Films Implanted with P⁺ and B⁺ Ions / D.I. Brinkevich [et al.] // High energy chemistry. – 2020. – V. 54, № 2. – P. 115–122.
15. Шугуров, А.Р. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования / А.Р. Шугуров, А.В. Панин, К.В. Оскомов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 6. – С. 1007–1012.

16. Вабищевич, С.А. Подавление радиационного упрочнения в кремнии, легированном германием / С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 4. – С. 12–14.
17. Бринкевич, Д.И. Модификация пленок диазохиноноволачного фоторезиста имплантацией ионов бора / Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский // Журн. Белорус. гос. ун-та. – 2020. – № 2. – С. 62–69.
18. Спектры НПВО имплантированных ионами бора пленок диазохиноноволачного фоторезиста на кремнии / В.С. Просолович [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 13-й Междунар. конф., Минск, 30 сент.–3 окт. 2019 г. – Минск : Изд. ц-р БГУ, 2019. – С. 169–171.

Поступила 14.10.2020

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF IRRADIATED FILMS OF DIAZOQUINONE-NOVOLACH PHOTORESIST ON SILICON

S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH, D. BRINKEVICH, V. PROSOLOVICH

Photoresist FP9120 – silicon structures irradiated with ^{60}Co γ -quanta at doses up to 300 kGy were studied by the microindentation method. Irradiation with γ -quanta leads to a decrease in the microhardness of the photoresist – silicon structures at loads of 5 g and higher. This is due to the deterioration in the adhesion of the film of diazoquinone-novolac photoresist FP9120 to silicon after γ -irradiation. Changes in the strength and adhesive properties of the photoresist – silicon structures were observed at doses of γ -quanta above 200 kGy. The specific peeling energy G of the 1.0 μm thick photoresist films decreases after irradiation with γ quanta by a factor of 1.5–4, which is most likely due to the breaking of Si–O–C bonds at the photoresist – silicon interface.

Keywords: *diazoquinon-novolac resist; γ -irradiation; microhardness; adhesion.*