

10. Радиационно-стимулированная трансформация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионов сурьмы / А.А. Харченко [и др.] // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2020. – № 6. – С.14–18.
11. Механизм адгезионного взаимодействия пленок диазохинон-новолачного фоторезиста с монокристаллическим кремнием / Бринкевич С.Д. [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т.87, № 4. – С.589–594.
12. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинон-новолачного фоторезиста, имплантированных ионами бора и фосфора / С.А. Вабишевич [и др.] // Химия высоких энергий. – 2020. – Т.54, № 1. – С. 54–59.
13. Characterization of Phenol-Urea- Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy / I. Poljansek [et al.] // Journal of Applied Polymer Science - 2006 - V. 99. - С.2016–2028.c.
14. Инфракрасные спектры и структура молекулярных комплексов ароматических кислот / М.В. Бельков [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2011. – Т.78, № 6. – С.851-858.

## АДГЕЗИОННЫЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА НА КРЕМНИИ, ОБЛУЧЕННЫХ ГАММА-КВАНТАМИ

**С. А. Вабишевич<sup>2</sup>, Д. И. Бринкевич<sup>1</sup>, Н. В. Вабишевич<sup>2</sup>,  
В. С. Просолович<sup>1</sup>, Ю. Н. Янковский<sup>1</sup>**

<sup>1)</sup> *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь*

<sup>2)</sup> *Полоцкий государственный университет, ул. Блохина, 29,  
211440 Новополоцк, Беларусь, e-mail: vabser@tut.by*

Методом микроиндентирования исследованы структуры фоторезист ФП9120–кремний, облученные  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  дозами до 300 кГр. Облучение  $\gamma$ -квантами приводит к снижению микротвердости структур фоторезист-кремний при нагрузках 5 г и выше, что связано с ухудшением адгезии пленки диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120 к кремнию после  $\gamma$ -облучения. Удельная энергия отслаивания пленок фоторезиста толщиной 1,0 мкм снижается после облучения  $\gamma$ -квантами в 1,5–4 раза, что обусловлено, вероятнее всего, разрывом связей Si–O–C на границе раздела фоторезист-кремний. Заметные изменения прочностных и адгезионных свойств структур фоторезист-кремний наблюдались при дозах  $\gamma$ -квантов свыше 200 кГр.

**Ключевые слова:** диазохинон-новолачный резист;  $\gamma$ -облучение; микротвердость; адгезия.

## ADHESION AND STRENGTH PROPERTIES OF DIAZOQUINONE-NOVOLACH PHOTORESIST FILMS ON SILICON, IRRADIATED WITH GAMMA-QUANTA

**S. A. Vabishchevich<sup>2</sup>, D. I. Brinkevich<sup>1</sup>, N. V. Vabishchevich<sup>2</sup>,  
V. S. Prosolovich<sup>1</sup>, Y. M. Yankouski<sup>1</sup>**

<sup>1)</sup> *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,*

<sup>2)</sup> *Polotski State University, Blohina str. 29, 211440 Novopolotsk, Belarus,  
Corresponding author: V. S. Vabishchevich (vabser@tut.by)*

Photoresist FP9120 – silicon structures irradiated with  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -quanta at doses up to 300 kGy were studied by the microindentation method. Irradiation with  $\gamma$ -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 FP 9120 to silicon after  $\gamma$ -irradiation. The specific peeling energy of the 1.0  $\mu\text{m}$  thick photoresist films decreases after irradiation with  $\gamma$  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. Changes in the strength and adhesive properties of the photoresist-silicon structures were observed at doses of  $\gamma$ -quanta above 200 kGy.

**Key words:** diazoquinon-novolac resist;  $\gamma$ -irradiation; microhardness; adhesion.

## ВВЕДЕНИЕ

Позитивный фоторезист ФП9120, который представляет собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенол-формальдегидной смолы, широко используется в современной полупроводниковой электронике в качестве защитного светочувствительного материала в прецизионных фотолитографических процессах при изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных микросхем [1, 2]. Одной из наиболее важных характеристик фоторезистивных пленок является адгезия к подложке монокристаллического кремния. Ранее в [2–4] показано, что ионная имплантация  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{B}^+$  и  $\text{P}^+$  существенным образом изменяет адгезионные свойства пленок диазохинон-новолачного резиста к кремнию. Целью настоящей работы являлось исследование адгезионных и прочностных свойств пленок диазохинон-новолачного фоторезиста ФП 9120, подвергнутых  $\gamma$ -облучению.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки фоторезиста (ФР) толщиной 1,0–2,5  $\mu\text{m}$  наносились на поверхность пластин (диаметр 100 мм) кремния марки КДБ10 с ориентацией (111) методом центрифугирования [5]. Толщина пленок ФР контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4. 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 с использованием стандартной методики 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. Для надлежащей визуализации отпечатка измерения выполнялись на микроскопе Axiovert-10 в поляризованном свете [6]. Удельная энергия отслаивания пленок рассчитывалась по формуле (1), широко используемой для исследования различных полимерных пленок на стеклянных подложках [7]:

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

где  $h$  – толщина пленки;  $\nu$  – коэффициент Пуассона (использовалось значение 0,3),  $E$  – модуль Юнга (для исследовавшейся пленки 8 ГПа);  $P$  – нагрузка на индентор,  $l$  – длина трещины расслоения.

Облучение  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  осуществлялось при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении на установке МРХ- $\gamma$ -25М [8]. 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  $\gamma$ -квантами имплантировалась ионами фосфора  $\text{P}^+$  (энергия 100 кэВ) и бора  $\text{B}^+$  (энергия 60 кэВ) на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6» по методике, описанной в [9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При малых нагрузках, когда глубина проникновения индентора меньше толщины пленки ФР, вокруг отпечатка наблюдаются так называемые «ореолы», проявляющиеся на фотографиях как светлые области, по форме близкие к окружностям (рис.1,а). Вероятнее всего, это области деформации (вспучивания) фоторезиста. Форма отпечатков – бочковидная, что свидетельствует о наличии в пленке растягивающих напряжений, релаксация которых после снятия нагрузки и обеспечивает такую форму отпечатков. При пересечении индентором границы раздела фоторезист – кремний внутри отпечатков наблюдаются четкие четырехгранники, воспроизводящие форму индентора. При этом форма «ореолов» сильно изменяется – они теряют симметрию, становятся похожи на лепестки цветов, внутри их появляются трещины (рис.1,б). Вероятно, это обусловлено отслоением пленки ФР от кремния в процессе пересечения индентором границы раздела фоторезист – кремний. Облучение  $\gamma$ -квантами не приводило к существенной трансформации формы отпечатков.

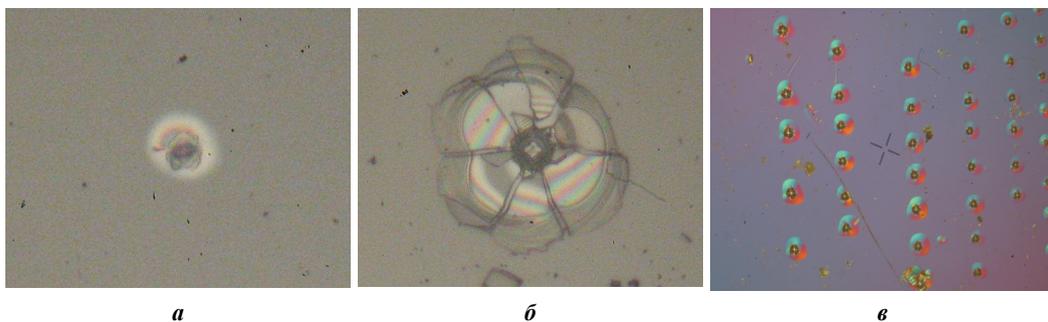


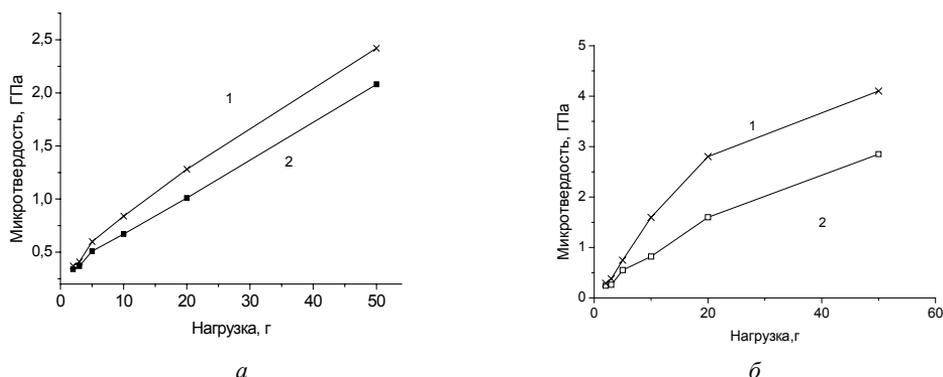
Рисунок 1 – Фотографии характерных отпечатков индентора при нагрузках 2 г (а,в) и 100 г (б) для облученных  $\gamma$ -квантами структур фоторезист-кремний

При индентировании пленок толщиной свыше 2,0 мкм вокруг отпечатков наблюдается сферическая зона деформации (навалы), выявляемая в поляризованном свете (рис.1, в). В тонких пленках, когда индентор проникает в кремний, подобная зона не наблюдалась. Внутри зоны деформации наблюдались радиальной трещины (зона разрушений). Размеры зоны разрушений (длина трещин) обычно меньше зоны деформации на 10–30 %.

Для всех образцов при минимальной нагрузке 2 г величина микротвердости составляла  $H \sim 0,3$  ГПа. Существенного влияния облучения  $\gamma$ -квантами на величину микротвердости фоторезистивной пленки при нагрузках 2–3 г обнаружено не было (рис. 2). При увеличении нагрузки по мере приближения индентора к границе раздела фоторезист – кремний микротвердость структуры (или, другими словами, ее сопротивление вдавливанию) возрастает. Резкий рост величины  $H$  наблюдается при проникновении индентора в кремниевую подложку – для пленок толщиной 1,0 мкм

при нагрузках 10 г и выше (рис. 2). Такое поведение микротвердости характерно для «мягких» пленок на «твердых» подложках [10].

Облучение  $\gamma$ -квантами приводило к снижению микротвердости при нагрузках 5 г и выше (рис. 2).



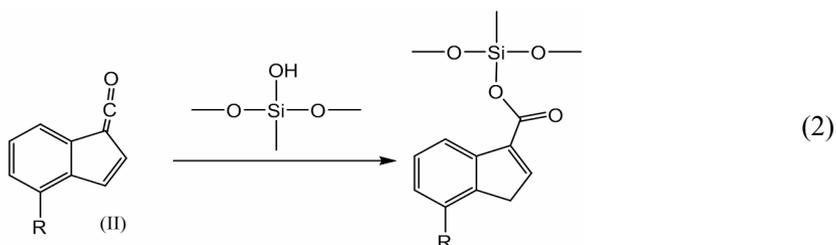
**Рисунок 2.** – Зависимости микротвердости от величины нагрузки для исходных (а) и имплантированных Р<sup>+</sup> (б) структур фоторезист-кремний толщиной 1 мкм. Доза  $\gamma$ -квантов: 1 – 0; 2 – 270 кГр

Наиболее отчетливо указанный эффект наблюдался в предварительно имплантированных структурах фоторезист-кремний (рис.2, б). При указанных выше нагрузках индентор пересекает границу раздела фоторезист-кремний.  $\gamma$ -облучение в дозе до 300 кГр не оказывает существенного влияния на микротвердость монокристаллического кремния [11]. Учитывая это, приведенные на рис. 2 зависимости микротвердости от нагрузки обусловлены, вероятнее всего, снижением адгезии пленки ФР к кремнию после  $\gamma$ -облучения. Ранее [2–5] показано, что высокоэнергетические воздействия, в частности, ионная имплантация, могут существенным образом изменять адгезионные свойства пленок диазохинон-новолачного резиста к кремнию.

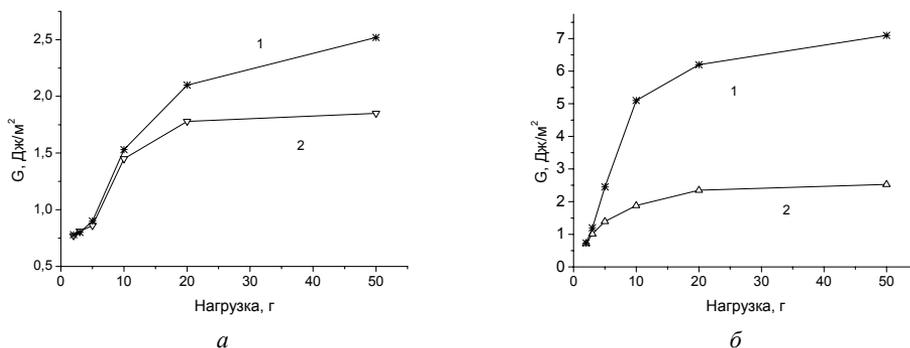
Для проверки этого предположения по длине трещин расслоения согласно формуле (1) была рассчитана удельная энергия отслаивания пленок. Действительно (рис.3),  $\gamma$ -облучение приводит к снижению рассчитанных значений  $G$  при преобладании латеральной составляющей отрывного усилия (нагрузка свыше 10 г). Причем этот эффект существенно (более чем в 5 раз) выше в образцах предварительно имплантированных фосфором или бором (рис. 3, б).

Ранее [3,4] показано, что адгезия ФП9120 к монокристаллическому кремнию обусловлена образованием сложноэфирных сшивок между гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя кремниевой пластины и карбоксильной группой 1-Н-инден-3-карбоновой кислоты по реакции (2).

Вероятнее всего,  $\gamma$ -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 облучении [3, 12].



Отметим, что заметные изменения прочностных свойств структур фоторезист-кремний наблюдались при дозах  $\gamma$ -квантов свыше 200 кГр, что также коррелирует с результатами измерений спектров нарушенного полного внутреннего отражения [4].



**Рисунок 3.** – Зависимости удельной энергии отслаивания  $G$  от величины нагрузки для исходных (а) и имплантированных  $P^+$  (б) структур фоторезист-кремний. Доза  $\gamma$ -квантов: 1 – 0; 2 – 270 кГр

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Моро, У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч.2 / У. Моро. — М. : Мир, 1990. – 632 с.
2. Ионная имплантация позитивных фоторезистов / Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2014. – Т.43, № 3. – С.193–199.
3. 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.
4. Механизм адгезионного взаимодействия пленок диазохинон-новолачного фоторезиста с монокристаллическим кремнием / Бринкевич С.Д. [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т.87, № 4. – С.589–594.

5. Прочностные свойства структур фоторезист ФП9120-кремний / С.А. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика. – 2014. – № 12. – С.69–73.
6. Микротвердость пленок полиимида и полиэтилентерефталата, облученных гамма-квантами  $^{60}\text{Co}$  / Д.И. Бринкевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика – 2017. – № 12. – С.30–34.
7. Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel sputtering on glass / J. Malzbender [et al.] // Materials Science and Engineering R – 2002. – V.36 – P. 47–103.
8. Прочностные свойства структур фоторезист-кремний,  $\gamma$ -облученных и имплантированных ионами  $\text{B}^+$  и  $\text{P}^+$  / С.А. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика – 2016. – № 12. – С.30–36.
9. EPR Spectroscopy of Diazoquinon-Novolac Resist Films Implanted with  $\text{P}^+$  and  $\text{B}^+$  Ions / D.I. Brinkevich [et al.] // High energy chemistry. – 2020. – V.54, № 2. – P.115–122.
10. 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.
11. 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.
12. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста имплантацией ионов бора / Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский // Журнал Белорусского государственного университета. – 2020. – № 2. – С.62–69.

## СЕГРЕГАЦИЯ УГЛЕРОДА И ПРЕЦИПИТАЦИЯ $\text{SiC}$ В УПРУГО-ДЕФОРМИРОВАННЫХ СЛОЯХ $\text{Si/SiGe(SiSn)/Si}$

**П. И. Гайдук**

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,  
e-mail: gaiduk@bsu.by*

Горячая имплантация ионов углерода в многослойные структуры с упруго-деформированными слоями сплавов  $\text{SiGe}$  и  $\text{SiSn}$ , встроенными в  $\text{Si}$  подложку, приводит к сегрегации примеси с последующим формированием углеродных фаз и карбида кремния. Обнаружено аномальное перераспределение имплантированной примеси вблизи напряженных слоев  $\text{SiGe(SiSn)/Si}$ , что сопровождается накоплением атомов углерода на стороне  $\text{Si}$  и истощением на стороне  $\text{SiGe(SiSn)}$ -слоев. Электронно-микроскопические исследования показали распределенные вдоль границ раздела  $\text{Si/SiGe}$  пластинчатые дефекты, которые связаны с углеродными фазами, а также фазами карбида кремния.

**Ключевые слова:** слои  $\text{SiGe}$  и  $\text{SiSn}$ ; имплантация ионов углерода; сегрегация; дефекты структуры.