

**ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ
ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНЫХ ФОТОРЕЗИСТОВ**

канд. физ.-мат. наук, доц. С. А. ВАБИЩЕВИЧ, Н. В. ВАБИЩЕВИЧ

*(Полоцкий государственный университет
имени Евфросинии Полоцкой);*

*канд. физ.-мат. наук Д. И. БРИНКЕВИЧ,
канд. физ.-мат. наук, доц. В. С. ПРОСОЛОВИЧ*

(Белорусский государственный университет, Минск)

Методом индентирования изучены прочностные свойства облученных электронами с энергией 5 МэВ флюенсом $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ пленок диазохинонноволачных фоторезистов ФП9120, SPR-700 и S1813 G2 SP15 на кремнии. Обнаружено возрастание при облучении микротвердости фоторезистивных пленок, обусловленное сшивками молекул фенолформальдегидной смолы, входящей в состав фоторезистов. Установлено, что при облучении имеет место снижение адгезии диазохинонноволачных фоторезистов к монокристаллическому кремнию. К снижению адгезии могут приводить сшивание макромолекул новолака в объеме полимера с изменением плотности фоторезиста и релаксация напряжений в пленке вследствие конформационных перестроек макромолекул в процессе облучения.

Ключевые слова: *фоторезистивные пленки, микротвердость, адгезия, микроиндентирование.*

Основным технологическим процессом современной микроэлектроники является фотолитография – метод формирования заданного рисунка на кремниевой подложке для получения необходимой топологии микросхем [1]. В современной полупроводниковой электронике в качестве защитного светочувствительного материала в прецизионных фотолитографических процессах наиболее широко используются позитивные диазохинонноволачные фоторезисты (ФР), представляющие собой композит из светочувствительного *o*-нафтохинондиазида и смеси фенол- и крезолоформальдегидных смол обычно в соотношении 5:1 [2]. К этому классу фоторезистов относятся ФП9120, SPR-700 и S1813 G2 SP15, являющиеся аналогами по применению. Одной из наиболее важных технологических характеристик фоторезистивных пленок является устойчивость к внешним воздействиям. Взаимодействие ФР с ультрафиолетовым, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно, в то время как процессы, индуцированные

электронным облучением, слабо изучены, несмотря на то, что они могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов.

Цель настоящей работы – исследование радиационно-индуцированных процессов, протекающих при облучении электронами пленок диазохинонноволочных фоторезистов ФП9120, SPR-700 и S1813 G2 SP15 на кремнии.

Материалы и методы измерений. Пленки позитивных диазохинонноволочных фоторезистов марок ФП9120, SPR-700 и S1813 G2 SP15 толщиной 1,0 – 1,8 мкм наносились методом центрифугирования на поверхность пластин кремния с ориентацией (100) и (111). Время вращения центрифуги – 40 с. Перед формированием пленки ФР кремниевые пластины подвергали стандартному циклу обработки поверхности в органических и неорганических растворителях. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50–55 минут при температуре 88 °С. Толщина пленок фоторезиста контролировалась механическим способом на профилометре «Dectak» по 5 фиксированным точкам на каждой пластине, при этом отклонения от среднего значения по пластине для всех исследовавшихся образцов не превышали 1%.

Облучение электронами с энергией 5 МэВ проводилось на линейном ускорителе электронов У-003 флюенсом $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Плотность потока электронов контролировалась с помощью цилиндра Фарадея и составляла $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Температура образцов в процессе облучения не превышала 310 К.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре [3]. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 1–50 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. Погрешность измерений микротвердости (H) составляла 5% (с доверительной вероятностью 0,95).

Эксперимент. Отпечатки микроиндентора в пленках всех марок фоторезиста имели бочковидную форму (рисунок 1, а), что свидетельствует о наличии растягивающих напряжений, формирующихся при сушке пленки. Параллельно сторонам отпечатка наблюдались навалы (светлые области на рисунке 1, а), обусловленные выдавливанием материала из-под индентора. При минимальной нагрузке 1 г часть (от 40% в ФП9120 до 85% в S1813) отпечатков после снятия нагрузки частично или полностью восстанавливались, уменьшаясь в размерах или полностью исчезая. Однако уже при нагрузке 5 г эффект восстановления отпечатка не наблюдался. На нагрузках более 5 г вокруг отпечатков имела место зона разрушения, в которой наблюдались радиальные и боковые трещины, а также отслоения пленки от подложки в виде «бабочек» (рисунок 1, б). Для ряда отпечатков на пленках SPR-700 и, в меньшей степени, S1813 при нагрузках 5–50 г наблюдался отрыв пленки от подложки при индентировании (рисунок 2). При этом в области отпечатка обнажалась кремниевая подложка, что свидетельствовало о слабой адгезии фоторезистивной пленки к кремнию. В фоторезистивных пленках ФП9120 таких отрывов практически

не наблюдалось. Отметим, что при увеличении толщины пленки SPR-700 до 1,8 мкм размеры зоны откола существенно (на ~ 30%) снижаются.

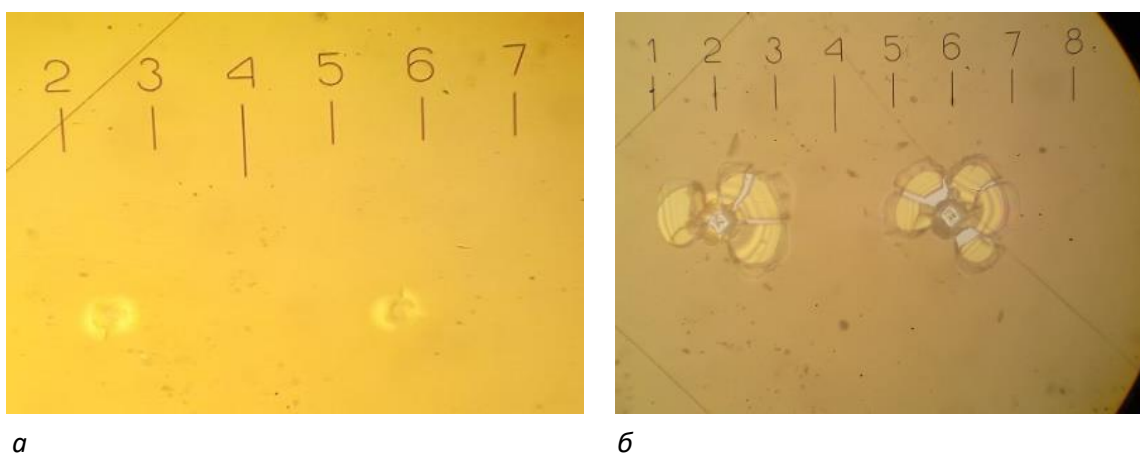
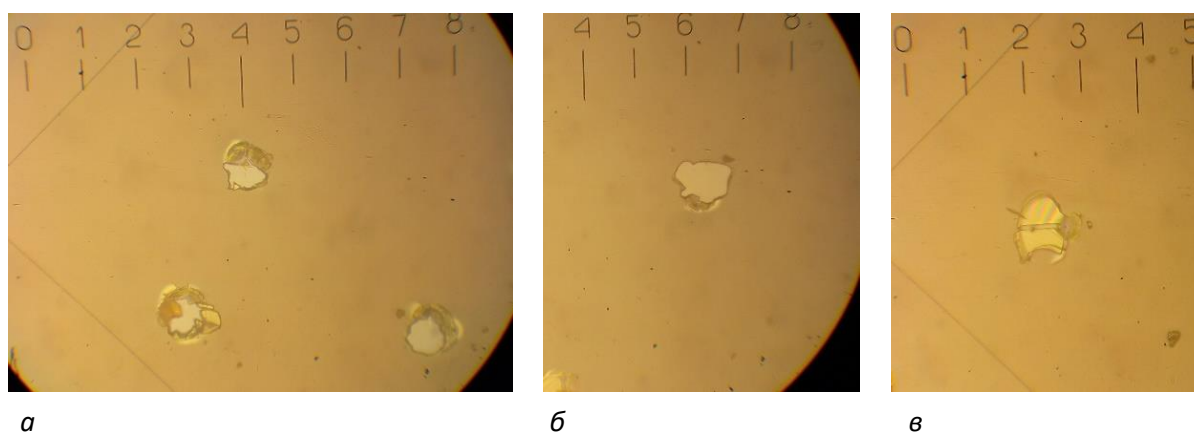


Рисунок 1. – Микрофотография отпечатков индентора в пленке фоторезиста SPR 700 толщиной 1,2 мкм при нагрузке 1 (а) и 50 г (б)



**Рисунок 2. – Микрофотография отпечатков индентора с отрывами для пленок фоторезистов SPR 700 толщиной 1,8 (а) и 1,2 мкм и S1813 G2 SP15 толщиной 1,8 мкм (в).
Нагрузка, г.: 20 (а), 10 (б) и 5 (в)**

Зависимости микротвердости от нагрузки всех структур фоторезист/кремний схожи (рисунок 3). Известно, что подложка оказывает существенное влияние на величину микротвердости твердотельных композиций пленка-подложка [4]. В случае «мягкой» пленки на «твердой» подложке пластическая деформация локализуется в пленке, и микротвердость композиции пленка-подложка существенно возрастает лишь при глубине проникновения индентора, близкой к толщине пленки [4]. Расхождения при нагрузках свыше 10 г, когда индентор проникает в Si подложку, обусловлены, вероятнее всего, более слабой адгезией фоторезистов S1813 и SPR-700 по сравнению с ФП9120. Подтверждением сделанного вывода является то, что у отпечатков индентора в пленках S1813 и SPR-700 наблюдались отколы, отсутствующие в ФП9120.

Облучение 5 МэВ электронами приводило к увеличению значений микротвердости при нагрузке 1 г (таблица 1, рисунок 4, 5). Поскольку при этой нагрузке глубина проникновения индентора составляет $\sim 0,9$ мкм, то экспериментальные значения, приведенные в таблице, соответствуют истинной микротвердости полимерной пленки. Т. е. при облучении истинная микротвердость фоторезистивных пленок возрастает, причем наиболее существенно (почти в 3 раза) в SPR-700 толщиной 1,8 мкм. Наиболее устойчивы к облучению пленки ФП9120, в которых рост микротвердости был минимален ($\sim 60\%$). Полученные результаты коррелируют с данными [5], в которой показано, что γ -облучение приводит к увеличению микротвердости пленок сополимеров метилметакрилата и метакриламида на кремнии. Ранее [6] также наблюдалось увеличение микротвердости пленок ФП9120 при имплантации сурьмы. Отметим, что после облучения значения истинной микротвердости различных ФР сближались – значения H различались на 0,06 ГПа ($\sim 15\%$), что близко к удвоенной погрешности измерений. В необлученных фоторезистивных пленках значения H различались существенно – до 60%. Рост истинной микротвердости фоторезистивных пленок при облучении обусловлен сшивками молекул фенолформальдегидной смолы, входящей в состав фоторезистов. Образование таких сшивок при облучении ранее [2; 7; 8] было установлено методом нарушенного полного внутреннего отражения.

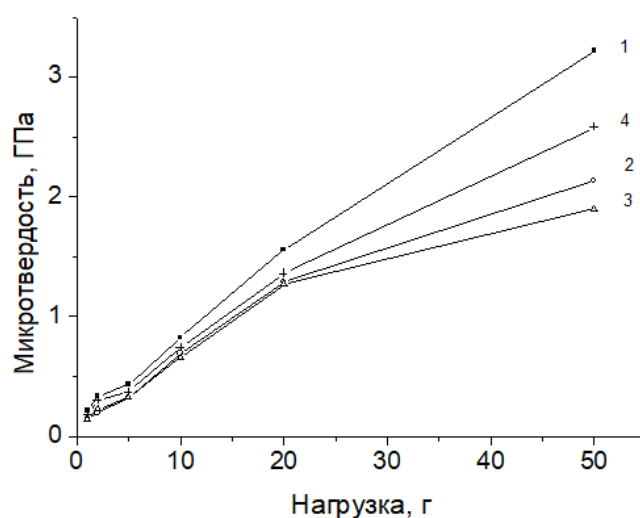


Рисунок 3. – Зависимости от нагрузки микротвердостей фоторезистивных пленок ФП9120 (1), S1813 (2) и SPR-700 толщиной 1,2 мкм (3) и 1,8 мкм (4)

Таблица. – Микротвердость (ГПа) облученных пленок фоторезиста при нагрузке 1 г

Марка ФР	исходный	облученный
ФП9120	0,21	0,35
SPR 700 1,2 мкм	0,15	0,36
SPR 700 1,8 мкм	0,14	0,40
S1813 G2 SP15	0,23	0,41

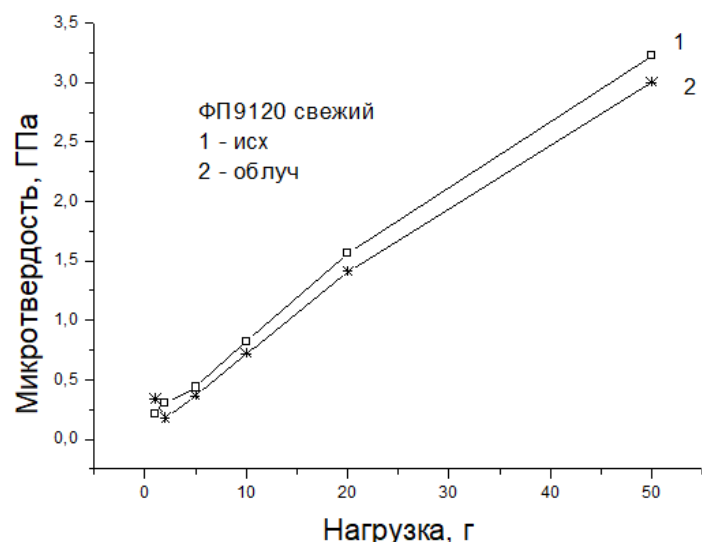


Рисунок 4. – Зависимости от нагрузки микротвердости фоторезистивной пленки ФП9120 толщиной 1,8 мкм до (1) и после (2) облучения электронами флюенсом $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

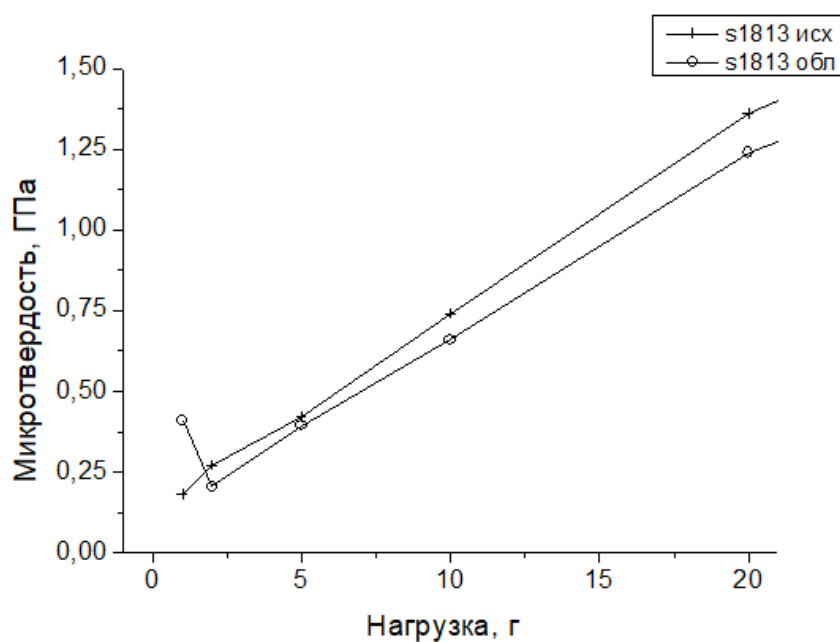


Рисунок 5. – Зависимости от нагрузки микротвердости фоторезистивной пленки S1813 G2 SP15 толщиной 1,8 мкм до (1) и после (2) облучения электронами флюенсом $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

При приближении индентора к границе раздела (увеличении нагрузки с 1 до 2 г) наблюдается снижение микротвердости во всех облученных структурах ФР/кремний до значений ниже величин H в необлученных структурах (рисунок 4, 5). При нагрузках свыше 5 г, когда основной вклад дает кремниевая подложка, во всех исследованных структурах ФР/кремний существенной зависимости микротвердости от дозы облучения выявлено не было. Более низкие значения измеренной микротвердости при нагрузке ≥ 2 г в облученных структурах ФР/кремний, вероятнее всего, обусловлены снижением адгезии при облучении. Ранее в работе [9]

было показано, что γ -облучение приводит к снижению значений удельной энергии отслаивания G пленок ФП9120 на кремнии. К снижению адгезии могут приводить сшивание макромолекул новолака в объеме полимера с изменением плотности фоторезиста, релаксация напряжений в пленке вследствие конформационных перестроек макромолекул в процессе облучения.

Заключение. Таким образом в работе обнаружено возрастание при облучении микротвердости фоторезистивных пленок, обусловленное сшивками молекул фенолформальдегидной смолы, входящей в состав фоторезистов. Установлено, что при облучении имеет место снижение адгезии диазохинонноволачных фоторезистов к монокристаллическому кремнию. К снижению адгезии могут приводить сшивание макромолекул новолака в объеме полимера с изменением плотности фоторезиста и релаксация напряжений в пленке вследствие конформационных перестроек макромолекул в процессе облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология СБИС: в 2-х кн. / под ред. С. Зи. – М. : Мир, 1986. – Кн. 1. – 453 с.
2. Brinkevich, S. D. Frustrated total internal reflection spectra of diazoquinone–novolac photoresist / S. D. Brinkevich [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2021. – V. 87, N 6. – P. 1072–1078.
3. Бринкевич, Д. И. Физико-механические свойства эпитаксиальных слоев GaP / Д. И. Бринкевич, Н. В. Вабищевич, С. А. Вабищевич // *Вестник Полоцкого университета. Серия С. Фундаментальные науки*. – 2010. – № 9. – С. 92–97.
4. Вабищевич, С. А. Прочностные свойства структур фоторезист-кремний, γ -облученных и имплантированных ионами В⁺ и Р⁺ / С. А. Вабищевич и [др.] // *Вестник Полоцкого государственного университета*. – 2016. – № 12. – С. 51–57.
5. Вабищевич, С. А. Микротвердость пленок сополимеров на основе метилметакрилата, облученных γ -квантами / С. А. Вабищевич и [др.] // *Вестник Полоцкого государственного университета*. – 2016. – № 12. – С. 30–36.
6. Ion implantation of positive photoresists / D.I. Brinkevich [et al.]. // *Russian Microelectronics*. – 2014. – V. 43, № 3. – P. 194–200.
7. Харченко, А. А. 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.
8. Бринкевич, Д. И. Ионная имплантация диазохинонноволачного фоторезиста / Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, В. С. Просолович // *Химия высоких энергий*. – 2022. – Т. 56, № 4. – С. 284–292.
9. Adhesion of Irradiated Diazoquinone–Novolac Photoresist Films to Single-Crystal Silicon / S. A. Vabishchevich [et al.] // *High Energy Chemistry*. – 2021. – V. 55, N. 6 – P. 495–501.