

ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОМ ФОТОРЕЗИСТЕ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Д.И. Бринкевич²⁾, С.А. Вабищевич¹⁾, Н.В. Вабищевич¹⁾, В.С. Просолович²⁾, Ю.Н. Янковский²⁾
¹⁾УО Полоцкий государственный университет, ул. Блохина, 29, Новополоцк-214400, Беларусь
²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск, 220030, Беларусь
 e-mail: prosolovich@bsu.by

Исследованы процессы дефектообразования при имплантации пленок позитивного фоторезиста ФП 9120. Установлено, что процессы радиационного дефектообразования при ионной имплантации фоторезиста протекают не только в области торможения ионов, но далеко за областью проецированного пробега. Эффект радиационного упрочнения полимера наблюдался по всей толщине пленки, причем за слоем внедрения ионов указанный эффект выражен сильнее. Предположительно, он обусловлен процессами радиационного сшивания.

Введение

В качестве масок в процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинон-новолачные (ДХН) резисты [1]. Взаимодействие ДХН-резистов с электронами, дальним ультрафиолетом, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно. Однако влияние ионной имплантации на свойства указанных резистов изучено недостаточно, хотя протекающие в них процессы радиационного дефектообразования могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов. В настоящей работе методом микроиндентирования исследовались процессы дефектообразования при имплантации позитивного фоторезиста ФП 9120, представляющего собой композит из О-нафтохинондиазида и новолачной смолы.

Методика эксперимента

Пленка фоторезиста толщиной 1,8 мкм нанесена промышленным способом на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 (111). Имплантация ионами Sb^+ с энергией 60 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{15}$ – $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² проводилась в остаточном вакууме 10^{-5} мм. рт. ст. на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6». Облучение γ -квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре на установке МРХ- γ -25М. Мощность поглощенной дозы составляла 0.36 ± 0.008 Гр/с. Интервал поглощенных доз 6 – 3000 кГр. Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре. Нагрузка (Р) на индентор варьировалась в пределах 5–200 г. Травление пленок фоторезиста проводилось в 3М водном растворе КОН.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В исходных образцах отпечатки индентора имели бочковидную форму, что указывает на наличие растягивающих напряжений в полимерной пленке, что обусловлено уменьшением объема фотополимера в процессе сушки. Микротвердость исходных (неимплантированных) структур фотополимер-кремний монотонно возрастает при увеличении нагрузки, т.е. глубины проникновения индентора. Так микротвердость фоторезиста при глубине проникновения индентора 1,2 мкм (нагрузка 2 г) была ~0,30 ГПа, а на глубине 1,65 мкм (нагрузка 10 г) возросла более чем в 2 раза до

0,74 ГПа. Аналогичное увеличение микротвердости по мере приближения к границе раздела фоторезист-кремний наблюдалось нами ранее для тонких пленок сополимеров на основе полиметилметакрилата [2].

Для оценки численных значений микротвердости по глубине слоя экспериментальные зависимости $H(P)$ были пересчитаны по формуле [2]:

$$H_i^{ca} = \frac{H_{i+1} h_{i+1} - H_i h_i}{h_{i+1} - h_i} \quad (1)$$

где H_i^{ca} – микротвердость i -того слоя, H_i и h_i – величины микротвердости и глубины проникновения индентора, измеренные при i -той нагрузке из дискретного набора нагрузок ($P = 5, 10, 20$ г ...). Результаты расчета представлены в виде гистограмм на рис.1. В необлученных образцах H_i^{ca} у поверхности фоторезиста соответствует значениям ~0,25 ГПа, характерным для монокристаллической пленки полимера. Величина слоевой микротвердости монотонно возрастает при приближении к границе раздела фоторезист-Si. Глубина упрочненного слоя полимера у границы с кремнием достигает 0,5 мкм.

Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены взаимодействием фоторезиста и кремния (окисла на его поверхности), приводящим к упорядочению его структуры вследствие ориентации молекул, что неизбежно должно способствовать упрочнению полимерной пленки вдоль направления ориентации. Подобное взаимодействие отмечалось авторами [3] для полиметилметакрилата и SiO_2 и наблюдалось на глубинах до десятков микрон. Авторами [4] на границе раздела полиакриламид - кремний наблюдалось образование связей между атомами водорода и кислорода на поверхности Si, приводящее к ориентации карбонильных групп параллельно поверхности кремния.

Имплантация структур фоторезист-кремний ионами Sb^+ приводила к снижению трещиностойкости полимера. При дозе $1 \cdot 10^{15}$ см⁻² радиальные трещины в пределах отпечатка наблюдаются только при нагрузках свыше 20 г. С увеличением дозы ионов трещинообразование внутри отпечатка усиливается и наблюдается при меньших нагрузках. При дозах свыше $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² трещинооб-

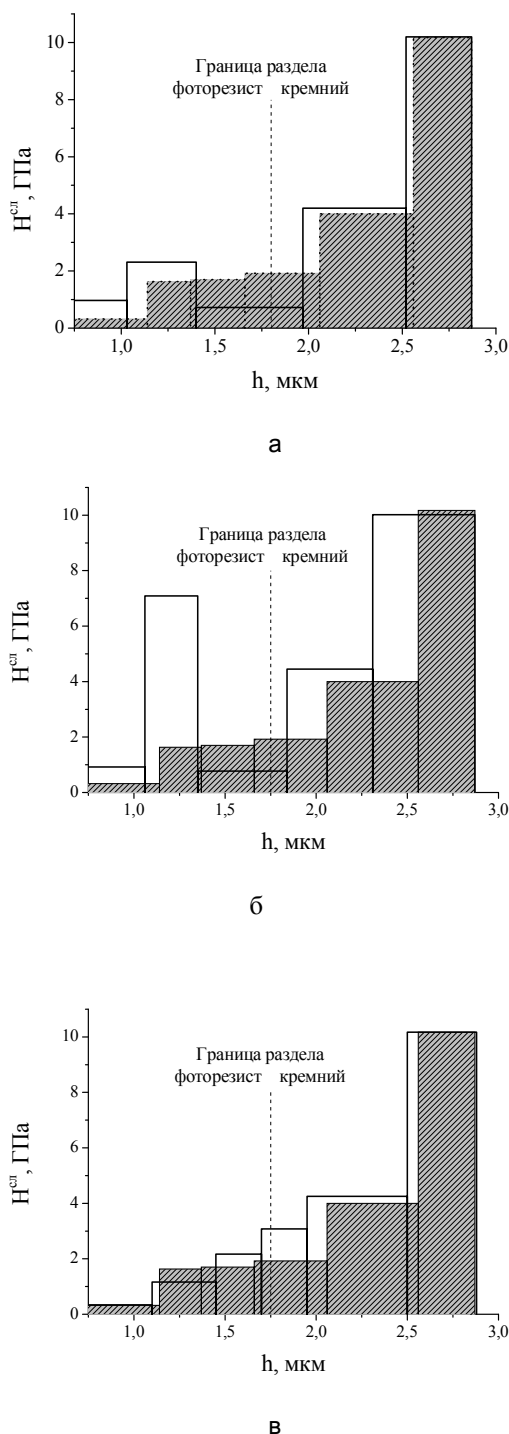


Рис. 1. Гистограммы зависимости слоевой микротвердости структур фоторезист-кремний от расстояния h от поверхности фоторезиста.

а: затемненная гистограмма (штриховая) – исходный; светлая гистограмма (сплошная линия) – имплантированный ионами Sb^+ дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$;

б: затемненная гистограмма (штриховая) – исходный; светлая гистограмма – имплантированный ионами Sb^+ дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$;

в: затемненная гистограмма (штриховая) – исходный; светлая гистограмма – γ -облученный дозой 50 кГр

разование настолько сильно, что приводит к искажению формы отпечатка. Однако при нагрузках менее 10 г даже при дозе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ трещины наблюдаются только под ребрами у вершины пирамиды, где развиваются максимальные напряжения. Облегченное трещинообразование вдоль направления ориентации характерно для ориентированных полимеров [5].

При имплантации кардинально изменялся характер зависимости микротвердости полимерного слоя от нагрузки – она становилась немонотонной. Особенно ярко это проявляется для пересчитанных согласно формулы (1) значений слоевой микротвердости H^{cp} (рис.1). На гистограммах H^{cp} четко прослеживается формирование в процессе имплантации нескольких слоев полимера с различными прочностными свойствами. Формирование при имплантации приповерхностного слоя с параметрами отличными от объемных подтверждается также исследованиями спектров отражения указанных структур [6]. Так, интерференционная картина, наблюдавшаяся в спектрах отражения структур фоторезист-Si, указывает на то, что в имплантированных структурах вблизи поверхности фоторезиста формируется слой толщиной от $0,25$ до $0,5 \text{ мкм}$, показатель преломления которого находится в пределах $2,4 - 3,4$ (в зависимости от дозы имплантации), что существенно выше показателя преломления исходного необлученного фоторезиста ФП 9120, который составлял $1,71$.

Можно выделить по крайней мере 3 области фоторезиста с различным характером изменения микропрочностных свойств: приповерхностную область, область в глубине фоторезиста и область вблизи границы раздела полимер-Si. В приповерхностной области (до глубины 1 мкм) H^{cp} при малых флюенсах имплантации возрастает и выходит на постоянное значение $\sim 1 \text{ ГПа}$ при $\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Дальнейшее увеличение дозы имплантации изменения приповерхностной H^{cp} не вызывает. В глубине фоторезиста H^{cp} интенсивно растет во всем диапазоне исследованных доз имплантации и при $\Phi > 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ достигает значений $H^{cp} = 7 \text{ ГПа}$ (рис.1 б).

Микротвердость полимера вблизи границы раздела полимер-Si в процессе имплантации падает и при флюенсе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ индентор практически не испытывает сопротивления при прохождении этого слоя (значения H^{cp} уменьшаются \sim в 20 раз). Эти экспериментальные данные могут быть интерпретированы как ухудшение адгезионного взаимодействия фоторезиста с кремнием при ионной имплантации. В [6] отмечалось, что защитные полимерные покрытия на основе фенольных материалов при облучении электронами становятся хрупкими, а сцепление между ними и основным материалом ухудшается. В наших экспериментах аналогичные явления мы наблюдали за пределами проецируемого пробега ионов Sb. Проецированный пробег R_p ионов Sb с энергией 60 кэВ в фоторезисте, рассчитанный с использованием программы SRIM-2010 (www.srim.org), составляет 58 нм . Однако упрочненный слой простирается до глубин свыше 1 мкм , что почти в 20

раз превышает величину рассчитанного проецированного пробега. Характерно, что на глубинах, соответствующих R_p изменение микротвердости при имплантации существенно ниже, чем в в области фоторезиста (рис. 1а, б).

Приведенные экспериментальные данные позволяют предположить, что эффект упрочнения не связан с формированием нанокompозита или с карбонизацией полимера в области торможения ионов. Вероятнее всего, он обусловлен процессами радиационного сшивания молекул полимера за областью пробега ионов.

При облучении γ -квантами немонотонности микропрочностных свойств фоторезиста не наблюдалось. Облучение приводило к возрастанию $H^{сн}$ по всей толщине пленки. Вид зависимостей $H^{сн}$ от глубины в процессе облучения существенно не изменялся (рис. 1в). Вблизи границы раздела полимер-кремний значения $H^{сн}$ при облучении γ -квантами существенно возрастают.

Хинондиазид в ДХН-резистах является ингибитором растворения фенол-формальдегидной смолы в 0,1-0,3М щелочном проявителе. При облучении нафтохинондиазида активным светом (максимум чувствительности ~ 320 нм) образуются растворимая в щелочных растворах 1-Н-инден-3-карбоновая кислота [1]. Необходимая вода содержится в резистивной пленке (до 1 % от веса) или в воздухе. Если облучение осуществляется в отсутствие воды (например, в вакууме как при ионной имплантации), кетен взаимодействует с ОН-группой смолы с образованием эфирных сшивок [1], что должно приводить к увеличению микротвердости и охрупчиванию резистивной пленки.

С другой стороны, высокоэнергетичные излучения (в отличие от активированного излучения) поглощаются как чувствительным компонентом (нафтохинондиазид), так и самой смолой. В этом случае могут протекать и реакции с образованием ингибирующих и нерастворимых в проявителе продуктов [1]. Установлено, что процессы, протекающие под воздействием КОИ в исходных и имплантированных структурах фотополимер-Si, кардинальным образом отличаются. При помещении в водный раствор КОИ необлученных структур пленка фоторезиста набухает и без внешних воздействий отслаивается, причем полное отслоение пленки происходит в течении 30-50 секунд. Имплантированная пленка значительно более устойчива к воздействию щелочного раствора, причем растворяется она неоднородно.

Имплантированные слои вследствие карбонизации и формирования нанокompозита устойчивы к травителю и практически не растворяются в нем. Скорость травления нижних слоев фоторезиста значительно выше. Проникновение к ним травителя и, соответственно, растворение фоторезиста идет по микротрещинам в имплантированном слое, формирующимся в процессе имплантации.

Изменение свойств полимера за слоем внедрения обусловлено переносом энергии возбуждения по цепи молекулы полимера либо передачи энергии возбуждения от одной молекулы к другой. Предложенный путь передачи энергии излучения согласуется с результатами, изложенными в [7], где отмечался перенос энергии излучения в полимере на расстояние более 1000 мономерных звеньев.

Заключение

Таким образом, установлено, что процессы радиационного дефектообразования при ионной имплантации структур фотополимер – кремний протекают не только в области торможения ионов, но далеко за областью проецированного пробега. Эффект радиационного упрочнения полимера наблюдался по всей толщине пленки, причем за слоем внедрения ионов указанный эффект выражен сильнее. Предположительно, он обусловлен процессами радиационного сшивания. Ионная имплантация приводит к снижению микротвердости вблизи границы раздела SiO_2/Si , что обусловлено ухудшением адгезионного взаимодействия фотополимерной пленки с кремнием.

Список литературы

1. Моро У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч.2. – М.: Мир, 1990. – 632 с.
2. Вабищевич Н.В., Вабищевич С.А., Бринкевич Д.И. и др. // Вестник ПГУ. Серия С. Фундаментальные науки. – 2011. – № 4. – С. 77-83.
3. Топильский Г.В., Бутт Ю.М., Буянов В.И., Горбань А.К. // Изв. вузов. Сер. Строительство и архитектура. – 1975. – № 12. – С.78-81.
4. Lu Xiaolin, Mi Yongli // Macromolecules. – 2005. – Vol. 38, № 3. – С. 839-843.
5. Власов С.В., Кулизов В.Н. Ориентированное состояние полимеров. М.: Знание, 1987 – 48 с.
6. Azarko I., Bumai Yu., Volobuev V. e.a. // Przegląd elektrotechniczny. – 2010. – № 7. – Р. 270-271.
7. Светочувствительные полимерные материалы. Под ред. А.В. Ельцова – Л.: Химия, 1985 – 296 с.

DEFECT FORMATION IN QUINONEDIAZIDE-PHENOLFORMALDEHYDE PHOTORESIST AT IONS IMPLANTATION

D.I. Brinkevich², S.A. Vabishchevch¹, N.V. Vabishchevch¹, V.S. Prosolovich², Yu.N. Yankovski²

¹Polotski State University, Blohina str.29, 211440 Novopolotsk, Belarus, e-mail: vabser@tut.by

²Belarusian State University, Nezavisimosty ave., 4, 220030, Minsk, Belarus, e-mail: prosolovich@bsu.by

The processes of defect formation during implantation of AF9120 positive photoresist films was investigated. It was established that defect formation radiation processes during ion implantation photoresist occur not only in the field of ion stopping, but far beyond the ions projected range. Radiation hardening effect was observed throughout the polymer film thickness, wherein beyond the projected ranges of ions this effect is more pronounced. Presumably, it is due to the processes of radiation cross-linking.