

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА АДГЕЗИЮ ПЛЕНОК ПОЗИТИВНОГО ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА К МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМУ КРЕМНИЮ

В.С. Просолович¹⁾, Ю.Н. Янковский¹⁾, С.А. Вабищевич²⁾,
А.К. Степнов²⁾, Н.В. Вабищевич²⁾, Д.И. Бринкевич¹⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, brinkevich@bsu.by

²⁾ Полоцкий государственный университет, ул.Блохина 29, 214400 Новополоцк, Беларусь

Методом индентирования исследована адгезия тонких (1.0 – 5.0 мкм) пленок диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120 на монокристаллическом кремнии и влияние на нее имплантации ионов бора и фосфора. Показано, что удельная энергия отслаивания G снижается при увеличении толщины пленки во всем диапазоне нагрузок. В процессе имплантации ионов бора и фосфора вблизи границы раздела фоторезист-кремний происходит модификация фоторезиста, приводящая к увеличению удельной энергии отслаивания полимерной пленки G . Процессы радиационной модификации при ионной имплантации фоторезиста протекают далеко за областью проецированного пробега ионов и обусловлены процессами конформационной перестройки фоторезиста.

Введение

Ионная имплантация широко применяется в полупроводниковой электронике с целью загонки строго дозированного количества примесных атомов, которые используются в качестве источника для последующей диффузионной разгонки при формировании локальных легированных карманов. В качестве масок в процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинон-новолачные (ДХН) резисты [1]. Однако влияние ионной имплантации на адгезионные свойства указанных резистов изучено недостаточно, хотя протекающие в них процессы радиационного дефектообразования могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов. Для определения адгезии разработано много методов, но немногие из них подходят для измерения прочности связи тонких (толщиной ~ 1 мкм) пленок и подложки. Метод индентирования позволяет проводить измерения путем приложения нормальной или латеральной нагрузки [2]. В настоящей работе изучена возможность применения метода индентирования для исследования адгезии пленок позитивного фоторезиста ФП9120 на подложках монокристаллического кремния и влияние на нее имплантации ионов B^+ и P^+ .

Методика эксперимента

Пленки позитивного фоторезиста ФП9120, представляющего собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы, толщиной 1.0 – 5.0 мкм наносились на поверхность Si методом центрифугирования. В качестве подложек использовались пластины (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния следующих марок: КДБ-10 (111); КДБ-12 (100); КЭС-0,01 (111); КЭФ-4,5 (100). Толщина h пленки фоторезиста определялась скоростью вращения и составляла: 1.0 мкм при скорости вращения $v = 8300$ об/мин; ~ 1.8 мкм – при $v = 2900$ об/мин; ~ 2.5 мкм – при $v = 1200$ об/мин. Пленки толщиной $h = 5.0$ мкм формировались в две стадии с $v = 1800$ об/мин на обеих стадиях. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 по 5 фиксированным точкам, расположен-

ных на двух взаимно перпендикулярных диаметрах на каждой пластине.

Имплантация ионами B^+ (энергия $E = 100$ кэВ) и P^+ (энергия 60 кэВ) в интервале доз $5 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{16}$ см⁻² при плотности ионного тока $j = 4$ мкА/см² проводилась в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} мм. рт. ст. на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6».

Индентирование проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 по стандартной методике. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 1–100 г. Измерение микротвердости H проводилось по не менее чем 50 отпечаткам при каждой нагрузке с обработкой результатов измерений методами математической статистики.

Удельная энергия отслаивания пленок (G) рассчитывалась по формуле [2]:

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

где h – толщина пленки; ν – коэффициент Пуассона (использовалось значение 0.3), E – модуль Юнга (для исследовавшейся пленки 8 ГПа [1]); P – нагрузка на индентор, l – длина трещины расслоения

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характерные микрофотографии отпечатков индентора при различных нагрузках приведены на рис. 1. Вокруг отпечатков видны светлые «ареолы», обусловленные отслаиванием фоторезистивной пленки от подложки. Внутри их наблюдаются трещины расслоения, исходя из длины которых рассчитывалась удельная энергия отслаивания G .

Удельная энергия отслаивания G снижается при увеличении толщины пленки во всем диапазоне нагрузок (рис.2). В тонких пленках наблюда-

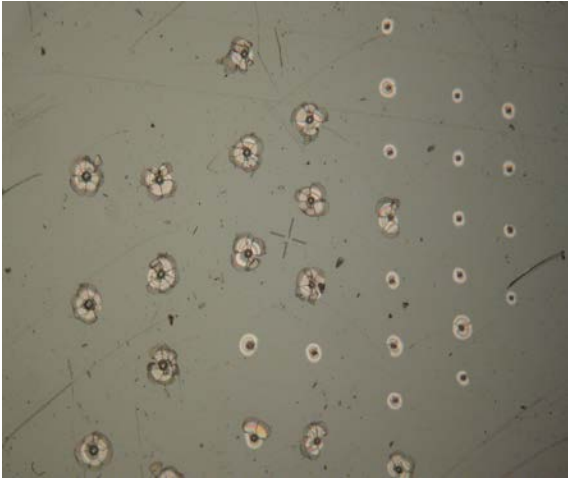


Рис. 1. Характерные микрофотографии отпечатков индентора на поверхности пленки фоторезиста толщиной 1.8 мкм на пластине кремния марки КЭС-0.01 (111). Нагрузка на индентор возрастает от 1 г (правый ряд) до 100 г (крайний левый ряд)

ется рост G при увеличении нагрузки с выходом на насыщение в пленках толщиной 1.0 мкм (кривая 1). Однако при толщине пленки фоторезиста 5.0 мкм (кривая 4) удельная энергия отслаивания практически не зависит от нагрузки, что, вероятнее всего, обусловлено двухстадийным формированием таких пленок.

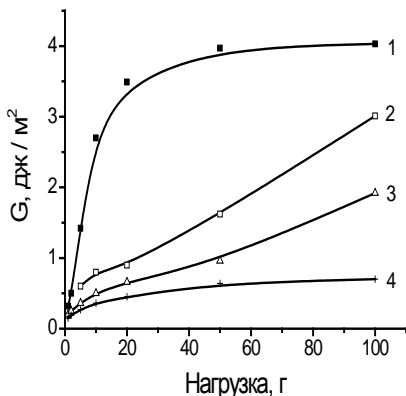


Рис. 2. Зависимости удельной энергии отслаивания G от нагрузки P для фоторезистивных пленок. Толщина, мкм: 1 – 1.0; 2 – 1.8; 3 – 2.5; 4 – 5.0

Существенной зависимости удельной энергии отслаивания G от ориентации кремниевой подложки, типа легирующей примеси и ее концентрации в пленках разной толщины обнаружено не было (табл. 1 и 2).

Ионная имплантация приводит к увеличению удельной энергии отслаивания пленок G (рис.3), причем при имплантации фосфора (кривая 1 рис.3) рост G начинается при более низких дозах, чем при имплантации бора (кривая 2 рис.3). Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что вызванная ионной имплантацией модификация структуры фоторезиста происходит далеко за областью внедрения ионов у границы раздела фоторезист-кремний. Отметим, что толщина пленок в 15-30 раз превышает величину рассчитанного с использованием про-

граммы SRIM-2010 (www.srim.org), проецированного пробега ионов бора и фосфора.

Таблица 1. Удельная энергия отслаивания для пленок толщиной 1.8 мкм, нанесенных на различные подложки кремния. Нагрузка 5 г

Подложка	Ориентация	Тип примеси	Удельное сопротивление, ом.см	G , Дж/м ²
КДБ-12	100	бор	12	0,52
КЭС 0,01	111	сурьма	0,01	0,48
КЭФ 4,5	100	фосфор	4,5	0,51

Таблица 2. Удельная энергия отслаивания для пленок толщиной 1.0 мкм нанесенных на различные подложки кремния. Нагрузка 5 г

Подложка	Ориентация	Тип примеси	Удельное сопротивление, ом.см	G , Дж/м ²
КДБ-10	111	бор	12	0,68
КДБ-12	100	бор	0,01	0,70
КЭФ 4,5	100	фосфор	4,5	0,74

Приведенные выше данные указывают на то, что радиационно-стимулированные процессы модификации молекулярной структуры пленок фоторезиста протекают далеко за областью среднего пробега имплантируемых ионов – как минимум на расстоянии, сравнимом с толщиной самой пленки ФП9120. Такие изменения свойств полимера невозможно объяснить эмиссией вторичных электронов, образующихся при электронном торможении имплантируемых ионов. В полимерах эмиссия вторичных электронов ограничена областью с размерами ~10 нм [3]. Маловероятно также ожидать, что модификация структуры фоторезиста у границы раздела кремний-фоторезист вызвана образованием свободных радикалов в имплантированном слое, поскольку процесс диффузии радикалов в объем полимера сильно ограничен [4].

Для объяснения экспериментальных данных необходимо принимать во внимание особенности молекулярной и надмолекулярной структуры полимера. Прямое воздействие высокоэнергетических ионов на полимер приводит к возбуждению и ионизации макромолекул и, как следствие, к образованию радикалов и последующей деструкции или сшиванию полимеров. Наличие длинных молекулярных цепочек в структуре полимера может способствовать передаче энергии из области пробега ионов на сравнительно большие расстояния. В полимерах возможны два механизма передачи энергии: через колебания атомов (упругие волны), по электронной подсистеме молекул.

Первичные физические процессы (возбуждение или ионизация) и следующие за ними химические изменения (разрыв связи, образование сшивок) могут быть разделены существенным

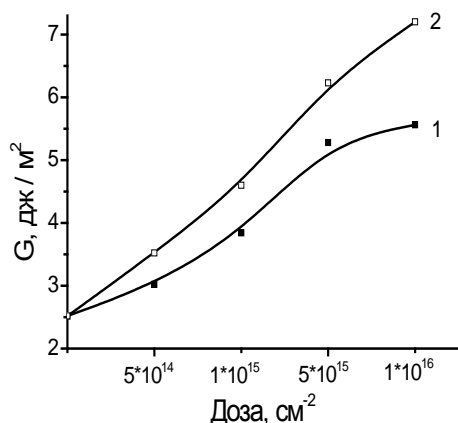


Рис. 3. Зависимости удельная энергия отслаивания G , измеренной при нагрузке 50 г от дозы имплантации ионов бора (1) и фосфора (2)

расстоянием вследствие переноса возбуждения [4]. Теоретические оценки показывают, что средний "пробег" электронного возбуждения по алифатической цепочке в полиимиде составляет более 100 связей С-С. С другой стороны, по данным [5] энергия возбуждения может передаваться в полимере на расстоянии около 1000 мономерных звеньев. Вероятнее всего, часть энергии из области торможения ионов может передаваться на границу раздела фоторезист-кремний с помощью упругих волн, которые распространяются по молекулярной цепочке.

Очевидно, что на расстояниях свыше 1 мкм от области имплантации вероятность глобальной перестройки структуры полимера за счет разрыва и образования новых химических связей мала. Однако энергии возбуждения может быть достаточно для конформационной перестройки полимера, которая может приводить к уменьшению энергии связи с кремнием. Не исключено, что "дальнодействующий" эффект может быть связан

с тем, что вблизи границы раздела особенно велика концентрация дефектов упаковки макромолекул [4], которые способны перестраиваться даже при слабом внешнем воздействии.

В заключение отметим, что полученные экспериментальные данные не позволяют однозначно определить, где происходит модификация структуры полиимида: только вблизи границы раздела фоторезист-кремний или во всем объеме полимерной пленки. Отметим, что зависимости микротвердости от нагрузки практически не изменялись при имплантации. Это косвенно свидетельствует о том, что модификация структуры фоторезиста при ионной имплантации происходит только в тонком приграничном с кремнием слое и не затрагивает объем полимера.

Заключение

Показано, что в процессе имплантации ионов бора и фосфора вблизи границы раздела фоторезист-кремний происходит модификация фоторезиста, приводящая к увеличению удельной энергии отслаивания полимерной пленки G . Процессы радиационной модификации при ионной имплантации фоторезиста протекают далеко за областью проецированного пробега ионов и обусловлены процессами конформационной перестройки фоторезиста.

Список литературы

1. Моро У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч.2. М.: Мир, 1990. 632 с.
2. Головин Ю.И. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 12. С. 2113-2142.
3. Оджаев В.Б. и др. Ионная имплантация полимеров. Мн.: БГУ, 1998. 197 с.
4. Экспериментальные методы химии высоких энергий / Ред. Мельников М.Я. М.: МГУ, 2009. 169 с.
5. Светочувствительные полимерные материалы. / Ред. Ельцов А.В. Л.: Химия, 1985. 296 с.

INFLUENCE OF ION IMPLANTATION ON ADHESION OF POSITIVE DIAZOKHINONNOVOLACHNY PHOTORESIST FILMS TO MONOCRYSTAL SILICON

V.S. Prosolovich¹), Yu.N. Yankovski¹), S.A. Vabishchevich²),
A.K. Stepnov²), N.V. Vabishchevich²), D.I. Brinkevich¹)

¹)Belarusian State University, 4 Nezavisimosty ave., 220030 Minsk, Belarus, brinkevich@bsu.by

²)Polotski State University, 29 Blohina str., 211440 Novopolotsk, Belarus, vabser@tut.by

Adhesion of thin (1.0-5.0 microns) films of diazokhinonnovolachny FP9120 photoresist to monocrystal silicon and influence of implantation of B⁺ and P⁺ ions on it was investigated by the indentation method. It was shown that specific spalling energy G decreases at increase in thickness of a film in all range of loadings. At implantation of B⁺ and P⁺ ions the photoresist modification occurs near a photoresist-silicon interface. It lead to increase specific spalling energy G of a polymeric film. Processes of radiation modification at ion implantation of photoresist proceed far behind the projected run of ions and are caused by processes of conformation reorganization of photoresist.