

ФИЗИКА

УДК 546.28:621.315.592

МИКРОИНДЕНТИРОВАНИЕ СТРУКТУР ФОТОПОЛИМЕР – КРЕМНИЙ

*Н.В. ВАБИЩЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ**(Полоцкий государственный университет);**канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ, В.С. ВОЛОБУЕВ,**канд. физ.-мат. наук, доц. М.Г. ЛУКАШЕВИЧ,**д-р физ.-мат. наук, проф. В.Б. ОДЖАЕВ, канд. физ.-мат. наук В.С. ПРОСОЛОВИЧ**(Белорусский государственный университет, Минск)*

Представлено исследование методом микроиндентирования физико-механических свойств структур фотополимер – кремний, имплантированных ионами Sb^+ с энергией 60 кэВ в интервале флюенсов $1 \cdot 10^{15} \dots 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Обнаружено, что процессы радиационного дефектообразования при низкоэнергетической ионной имплантации Sb^+ структур фотополимер – кремний протекают далеко за областью проецированного пробега ионов Sb^+ . Эффект радиационного упрочнения полимера наблюдался по всей толщине пленки, причем за слоем внедрения ионов указанный эффект выражен сильнее, что, вероятнее всего, обусловлено процессами радиационного сшивания. Показано, что ионная имплантация приводит к ухудшению адгезионного взаимодействия фотополимерной пленки с кремнием.

Введение. Ионная имплантация широко применяется в производстве интегральных микросхем [1]. Обычно ее осуществляют через слой фоторезиста на поверхности кремния. Однако влияние ионной имплантации на свойства структур фоторезист – кремний изучено недостаточно. Указанные обстоятельства и определили цель данной работы – исследование методом микроиндентирования влияния имплантации ионов Sb^+ на физико-механические свойства пленок промышленного фоторезиста ФП 9/20 на поверхности кремниевых пластин.

Методика эксперимента. Методом микроиндентирования исследовались физико-механические характеристики промышленного фоторезиста ФП 9/20 на основе фенолформальдегидных смол. Пленка фоторезиста толщиной 1,8 мкм наносилась промышленным способом на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111). Имплантация ионами Sb^+ с энергией 60 кэВ в интервале флюенсов от $1 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ проводилась в остаточном вакууме $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3.

Микроиндентирование проводилось по стандартной методике на приборе ПМТ-3 при комнатной температуре. 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 2...200 г. Морфология поверхности полимерной пленки исследовалась методом атомно-силовой микроскопии при комнатной температуре в полуконтактной моде на приборе Solver P47 Pro. Использовались стандартные кантилеверы серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В исходных (неимплантированных) образцах отпечатки индентора имели бочковидную форму (рис. 1, а), что указывает на наличие растягивающих напряжений в полимерной пленке. Вероятнее всего, это обусловлено тем, что в процессе сушки фотополимер уменьшается в объеме. При нагрузках свыше 20 г в центре отпечатка наблюдаются светлые квадраты – отпечатки в кремниевой подложке, поскольку при этих нагрузках глубина внедрения индентора превышает толщину пленки фотополимера.

Микротвердость H исходных (неимплантированных) структур фотополимер – кремний монотонно возрастает при увеличении нагрузки, т.е. глубины проникновения индентора (рис. 2, кривая 1).

Так, микротвердость фоторезиста при глубине проникновения индентора 1,2 мкм (нагрузка 2 г) составляла 0,32 ГПа, а на глубине 1,65 мкм (нагрузка 10 г) возрастала более чем в 2 раза до 0,74 ГПа. Аналогичное увеличение микротвердости по мере приближения к границе раздела фоторезист – кремний наблюдалось нами и для тонких пленок сополимеров на основе полиметилметакрилата (рис. 3). Отметим, что такое поведение полимерных пленок кардинально отличается от поведения металлических и боридно-нитридных пленок на кремниевых и металлических подложках, микротвердость которых постоянна по глубине и не зависит от величины нагрузки [2; 3].



Рис. 1. Снимки характерных отпечатков индентора при индентировании в исходные (а) и имплантированные флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (б) структуры фотополимер – кремний

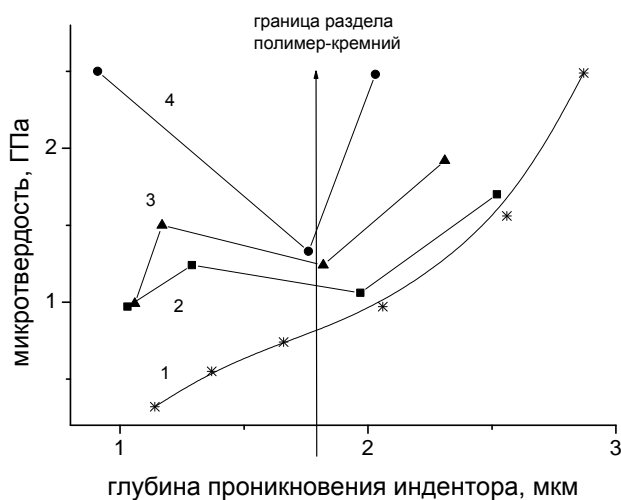


Рис. 2. Зависимости микротвердости от глубины проникновения индентора в имплантированные структуры полимер-кремний. Индентирование осуществлялось со стороны полимерного слоя. Флюенс, см^{-2} : 1 – исходный; 2 – $1 \cdot 10^{15}$; 3 – $1 \cdot 10^{16}$; 4 – $5 \cdot 10^{16}$

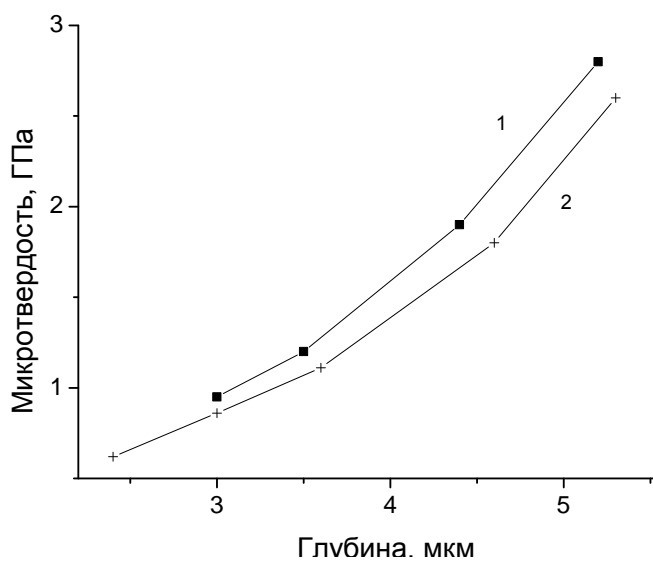


Рис. 3. Зависимости микротвердости от глубины проникновения индентора в структуры сополимер метилметакрилат/метакриламид – кремний. Толщина пленки полимера 5 мкм. Индентирование осуществлялось со стороны сополимера. Состав пленки сополимера, метилметакрилат/метакриламид: 1 – 6/4, 2 – 4/6

С другой стороны, при проникновении индентора в кремниевую подложку измеренные значения микротвердости были ниже ожидаемых значений (рассчитанных согласно [4] при микротвердости полимерного слоя 0,75 ГПа). Так, при нагрузке 50 г (глубина проникновения индентора в кремний – 0,7 мкм) экспериментальные значения микротвердости были ниже расчетных почти в два раза. Различия между экспериментом и расчетом при увеличении глубины проникновения индентора в кремний резко снижались и уже при нагрузке 200 г (глубина проникновения индентора в кремний 1,8 мкм) не превышали 10 %. Таким образом, наблюдалось разупрочнение кремния у границы раздела фоторезист – кремний. Глубина разупрочненного слоя составляет ~2 мкм.

Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены взаимодействием фоторезиста и кремния (окисла на его поверхности). Такое взаимодействие отмечалось авторами [5; 6] для полиметилметакрилата и SiO_2 и наблюдалось на глубинах до десятков микрон. В нашем случае глубина взаимодействия (со стороны полимера) составляла ~1 мкм – на расстоянии от 0,7 до 1,0 мкм от границы раздела фотополимер – кремний величина микротвердости фотополимера снижалась до стационарных значений, характерных для монокристаллической пленки полимера.

Взаимодействие полимера с кремнием может также приводить к упорядочению структуры вследствие ориентации молекул [7], что неизбежно должно способствовать упрочнению полимерной пленки вдоль указанного направления [8]. Ориентация полимера в условиях нашего эксперимента весьма вероятна. Так, авторами [7] на границе раздела полиакриламид – кремний наблюдалось образование связей между атомами водорода в амидных группах и кислорода на поверхности кремния, приводящее к ориентации карбонильных групп параллельно поверхности кремния.

Взаимодействие кремния с фотополимером может также приводить к снижению димеризации связей [9] на поверхности кремния. Учитывая, что димеризация является основной причиной приповерхностного упрочнения кремния [9], указанное обстоятельство должно приводить к разупрочнению кремния у границы раздела фотополимер – кремний.

Импламентация структур фоторезист – кремний приводила к снижению трещиностойкости полимера. При минимальном флюенсе $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ радиальные трещины в пределах отпечатка наблюдаются только при нагрузках свыше 20 г. С увеличением флюенса ионов трещинообразование внутри отпечатка усиливается и наблюдается при меньших нагрузках. При дозах свыше $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ трещинообразование настолько сильно, что приводит к искажению формы отпечатка (см. рис. 1, б). Однако при нагрузках менее 10 г даже при максимальной дозе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ трещины наблюдаются только под ребрами у вершины пирамиды, где развиваются максимальные напряжения. Отметим, что трещинообразование происходит только в слое полимера. В кремнии (светлые квадраты в центре отпечатка, см. рис. 1, б) трещин не наблюдается. Облегченное трещинообразование вдоль направления ориентации характерно для ориентированных полимеров [8]. Резкое усиление трещинообразования при проникновении индентора в кремний обусловлено, вероятно, воздействием упругих напряжений, локализованных в основном у границы раздела фотополимер – кремний.

Импламентация резко изменяла характер зависимости микротвердости полимерного слоя от нагрузки – она становилась немонокристаллической (см. рис. 2). Это свидетельствует о формировании в процессе имплантации как минимум трех слоев полимера с различными прочностными свойствами: приповерхностный (1); упрочненный при имплантации с максимальной микротвердостью, простирающийся до глубины 1 мкм (2); слой вблизи границы раздела полимер – кремний (3).

Микротвердость приповерхностного слоя, соответствующего области пробега ионов, существенно (в 2...3 раза) ниже микротвердости находящегося под ним упрочненного слоя полимера. Более детальную информацию не позволяет получить применявшаяся методика измерений, поскольку при использовавшихся нагрузках индентор полностью «прошивает» область пробега ионов и корректно оценить ее вклад в суммарную микротвердость, не зная ее точной толщины и микротвердости, не представляется возможным. Использование меньших нагрузок не дает результата вследствие невозможности обнаружения в микроскопе отпечатка индентора.

Микротвердость заглубленного упрочненного слоя 2 не менее чем в 3...6 раз выше микротвердости исходного (неимплантированного) полимера. Нижняя граница его находится в районе от 1,0 до 1,2 мкм (соответствует максимуму на зависимости микротвердости от глубины проникновения индентора (см. рис. 2)). Верхнюю границу этого слоя точно определить не представляется возможным вследствие описанных выше причин. По косвенным данным можно предполагать, что она находится в пределах 0,5 мкм. При увеличении флюенса она, вероятнее всего, смещается к поверхности. Микротвердость указанного упрочненного слоя полимера возрастала при увеличении флюенса и при максимальном флюенсе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ превышала 2,5 ГПа (см. рис. 2 и табл. 1). Отметим, что эти значения превышают микротвердость исходного фоторезиста более чем на порядок.

Микротвердость полимера вблизи границы раздела полимер – кремний (слой 3) в процессе имплантации падает. В таблице 1 приведены рассчитанные из зависимостей $H(P)$ согласно [4] средние по слою значения микротвердости фотополимера вблизи поверхности на глубине до 0,9 мкм ($H_{0,9}$), на глубине от 1,0 до 1,2 мкм ($H_{1,0}$) и у границы раздела фоторезист – кремний (глубина от 1,6 до 1,8 мкм – $H_{1,8}$).

Таблица 1

Изменение микротвердости слоев полимера у поверхности ($H_{0,9}$), на глубине 1 мкм ($H_{1,0}$) и у границы раздела фоторезист – кремний ($H_{1,8}$) при ионной имплантации

Микротвердость слоев	Микротвердость (ГПа) при флюенсах имплантации, см^{-2}			
	исходная	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{16}$
$H_{0,9}$	0,32	0,8	0,9	2,5
$H_{1,0}$	1,6	2,3	7,0	8,6
$H_{1,8}$	2,3	0,9	0,7	0,1

Видно, что с ростом флюенса имплантации микротвердость полимера у границы раздела полимер – кремний снижается и при флюенсе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ индентор практически не испытывает сопротивления при прохождении этого слоя (значения H уменьшаются \sim в 20 раз). Эти экспериментальные данные свидетельствуют об ухудшении адгезионного взаимодействия фотополимера с кремнием при ионной имплантации. Так, в работе [10, с. 94] отмечалось, что защитные полимерные покрытия на основе фенольных материалов при облучении электронами становятся хрупкими, а сцепление между ними и основным материалом ухудшается.

Особенность представленного эксперимента состоит в том, что эти явления наблюдаются за пределами проецируемого пробега ионов Sb^+ . Отметим, что указанные эффекты проявлялись и при облучении структур γ -квантами ^{60}Co , хотя и в существенно меньшей степени, как можно видеть из таблицы 2.

Таблица 2

Изменение микротвердости слоев полимера на глубине 1 мкм ($H_{1,0}$) и у границы раздела фоторезист-кремний ($H_{1,8}$) при облучении γ -квантами ^{60}Co

Микротвердость слоев	Микротвердость (ГПа) при дозе γ -квантов ^{60}Co , кГр			
	исходная	6,0	20	45
$H_{1,0}$	1,6	1,7	1,9	2,2
$H_{1,8}$	2,3	2,3	2,2	2,0

Микроиндентирование структур фотополимер – кремний со стороны кремниевой подложки не выявило каких-либо существенных отличий по сравнению с исходными пластинами кремния. При этом измеренные значения микротвердости после имплантации существенно не изменялись. Кроме того, после удаления фоторезиста микротвердость кремниевых подложек не отличалась (в пределах погрешности эксперимента $\sim 3\%$) от микротвердости исходных (до нанесения фоторезиста) пластинок кремния. Это свидетельствует о том, что процессы радиационного дефектообразования локализованы в полимерной пленке.

Проведенные исследования показали существенные отличия в поведении монолитных полимерных пленок и структур полимер – кремний при ионной имплантации. Так, в отличие от приведенных выше экспериментальных результатов, в полимерных пленках полиимида и полиэтилентерефталата упрочнение при ионной имплантации имеет место только в области пробега ионов R_p ; на глубинах порядка 1 мкм существенных изменений микротвердости не наблюдается [11]. Кроме того, следует отметить, что упрочнение исследуемых структур полимер – кремний наблюдается при более низких дозах ($\sim 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$), чем в тонких пленках полиимида и полиэтилентерефталата ($\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ [12]).

Отметим также, что по данным атомно-силовой микроскопии (рис. 4), в противоположность типичной картине увеличения шероховатости полимеров при ионной имплантации (рис. 5, б), стандартная шероховатость R поверхности пленки фоторезиста на кремнии снижалась с 0,65 нм в исходной структуре до 0,2 нм при дозе $\Phi = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рис. 5, а). Дальнейшее увеличение флюенса приводило лишь к незначительному росту шероховатости.

Необходимо также отметить, что эффект радиационного упрочнения наблюдается уже при минимальной дозе ($1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$), когда другие методики (спектры отражения, ЭПР и т.д.) не показывают существенных изменений в свойствах полимера. Это обстоятельство позволяет предполагать, что эффект упрочнения (по крайней мере при малых дозах) не связан с формированием нанокompозита или с карбонизацией имплантированного слоя, а обусловлен, вероятнее всего, процессами радиационного сшивания молекул полимера [10; 13].

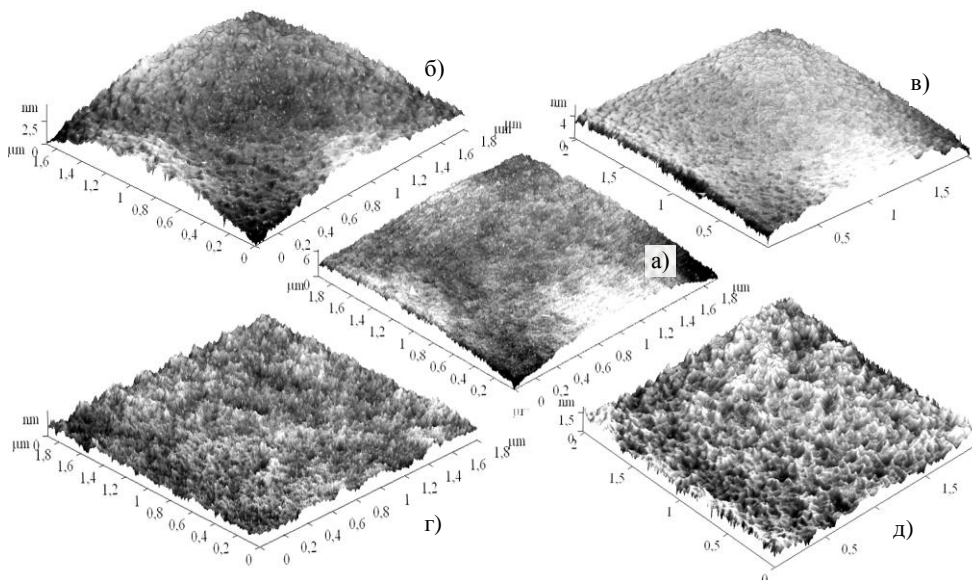


Рис. 4. АСМ изображения имплантированных структур полимер – кремний. Флюенс, см^{-2} : а – 0; б – $1 \cdot 10^{15}$; в – $5 \cdot 10^{15}$; г – $1 \cdot 10^{16}$; д – $5 \cdot 10^{16}$

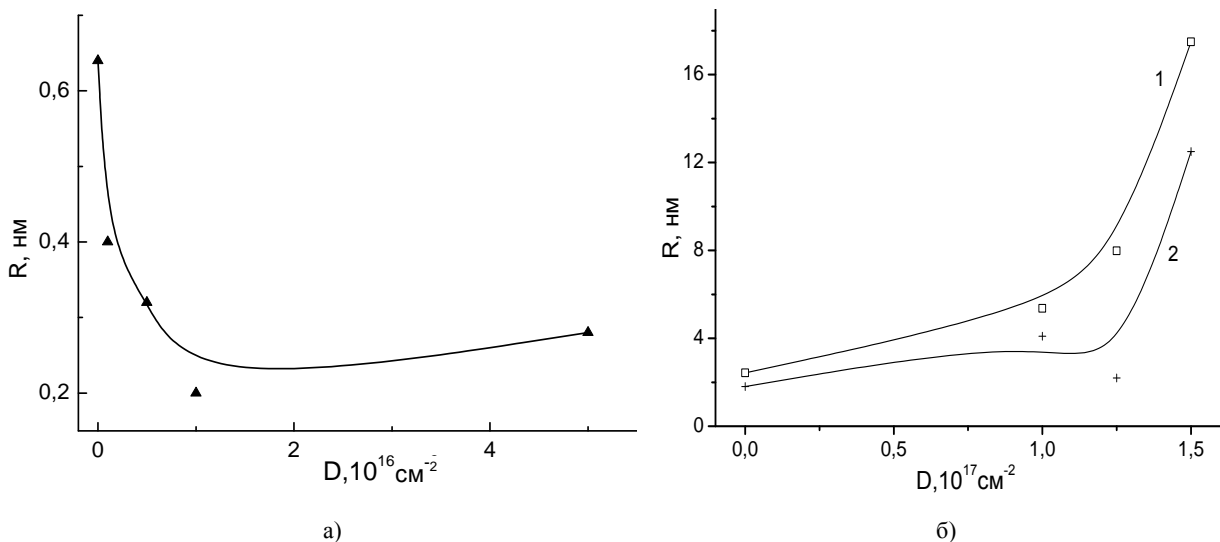


Рис. 5. Зависимость шероховатости поверхности структур полимер – кремний (а) и полимерных пленок (б) полиэтилентерефталата (1) и полиимида (2) от флюенса имплантации

Радиационное упрочнение полимеров обычно наблюдается в области радиационного повреждения полимера [14]. Проецированный пробег R_p ионов Sb^+ с энергией 60 кэВ в фоторезисте ФП 9/20, рассчитанный с использованием программы SRIM-2010 (www.srim.org), составляет 58 нм. Упрочненный слой в наших экспериментах простирается до глубин 1 мкм и выше, что почти в 20 раз превышает величину рассчитанного проецированного пробега. В приповерхностном слое, включающем область проникновения ионов, изменение микротвердости при имплантации существенно ниже, чем в упрочненном заглубленном (на глубине $\sim 1 \text{ мкм}$) слое (кривые 2 и 3 на рисунке 2).

Таким образом, приведенные экспериментальные данные указывают на то, что процессы радиационного дефектообразования при низкоэнергетичной ионной имплантации структур фотополимер – кремний протекают далеко за областью проецированного пробега ионов Sb^+ . О наличии эффекта дальнего действия свидетельствуют также исследования спектров отражения указанных структур [15]. Интерференционная картина, наблюдавшаяся в спектрах отражения структур фотополимер – кремний, указывает на то, что в имплантированных структурах глубина залегания отражающей плоскости находится в пределах 0,27... 0,38 мкм в зависимости от флюенса, что существенно больше (5...7 раз) радиуса проецированного пробега ионов Sb^+ . Вероятнее всего, отражение наблюдалось от границы упрочненного слоя.

Объяснить эффект дальнего действия каналированием ионов Sb^+ невозможно в силу следующих причин. Фенолформальдегидные смолы могут присоединять мономерные цепи по 3 различным вариантам, т.е. строгая линейная цепочка молекулы полимера маловероятна. С другой стороны, по мере удаления от границы раздела полимер – кремний степень ориентации полимера падает (микротвердость снижается) и у поверхности пленки нельзя ожидать высокой степени упорядоченности.

На наш взгляд, наиболее вероятным механизмом эффекта дальнего действия в настоящем случае является перенос образовавшегося радикала по цепи молекулы полимера. Размеры молекулы полимера могут достигать нескольких микрометров. К тому же существует возможность передачи радикала от одной молекулы к другой. Таким образом, радикал, образованный у поверхности полимера, вполне способен переместиться на глубины до 1 мкм и более и уже там сформировать новую связь, упрочняющую полимер. Однако в этом случае необходимо некое «затягивающее» поле, которое способствует направленному смещению радикалов вглубь полимерного слоя. Ими могут быть деформационные поля либо упругие волны, возникающие при ионной имплантации [16; 17].

Отметим также, что нельзя полностью исключить еще один механизм воздействия ионной имплантации на свойства структур полимер – кремний. В диэлектрической матрице (полимере) стекание заряда затруднено, и слой полимера при ионной имплантации должен непременно заряжаться. У границы раздела полимер – кремний возможно формирование наведенного заряда. С наличием такого наведенного заряда могут быть связаны эффекты, возникающие при ионной имплантации у границы раздела полимер – кремний.

Заключение. Согласно полученным в работе экспериментальным данным можно утверждать, что процессы радиационного дефектообразования при низкоэнергетичной ионной имплантации (Sb^+ в интервале флюенсов от $1 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{16}$ см⁻²) структур фотополимер – кремний протекают далеко за областью проецированного пробега ионов Sb^+ . Эффект радиационного упрочнения полимера наблюдается по всей толщине пленки, причем за слоем внедрения ионов указанный эффект выражен сильнее, что, вероятнее всего, обусловлено процессами радиационного сшивания.

Установлено, что ионная имплантация приводит к ухудшению адгезионного взаимодействия фотополимерной пленки с кремнием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология СБИС: в 2-х кн. / под ред. С. Зи. – М.: Мир, 1986. – Кн. 1.
2. 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.
3. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Д.В. Штанский [и др.] // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 6. – С. 1122 – 1129.
4. О распределении величины микротвердости по глубине образца / А.Б. Герасимов [и др.] // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 7. – С. 1225 – 1227.
5. Исследование структуры граничных слоев полиметилметакрилата методом нарушенного полного отражения / Г.М. Семенович [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. Ф. – 1978. – Т. 20, № 9. – С. 2000 – 2005.
6. О взаимодействии метилметакрилата с силикатами минералов / Г.В. Топильский [и др.] // Изв. вузов. Сер. Строительство и архитектура. – 1975. – № 12. – С. 78 – 81.
7. Xiaolin, Lu. Characterization of the interfacial interaction between polyacrylamide and silicon substrate by Fourier transform infrared spectroscopy / Lu Xiaolin, Mi Yongli // Macromolecules. – 2005. – V. 38, № 3. – С. 839 – 843.
8. Власов, С.В. Ориентированное состояние полимеров / С.В. Власов, В.Н. Кулизнев. – М.: Знание, 1987. – 48 с.

9. Физическая природа изменения микротвердости по глубине образца / А.Б. Герасимов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 3. – С. 71 – 74.
10. Кинг, Р.В. Полимеры / Р.В. Кинг, Н.Дж. Бродвей, Р.А. Майер // Влияние облучения на материалы и элементы электронных схем. – М.: Атомиздат, 1967. – С. 49 – 114. (Effect of radiation on materials and components. Ed. J.F. Kircher, R.E. Bowman. – Reinhold Publishing Co, 1964).
11. Модификация приповерхностных слоев полиэтилентерефталата и полиимида имплантацией ионов никеля / Д.И. Бринкевич [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 8-й междунар. конф., Минск, 23 – 25 сент. 2009 г. – Минск: Изд. центр БГУ, 2009. – С. 148 – 150.
12. Физико-механические свойства приповерхностных слоев полиэтилентерефталата и полиимида, модифицированных имплантацией ионов никеля / С.А. Вабищевич [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2010. – № 9. – С. 74 – 82.
13. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 246 с. (Grassie N., Scott G. Polymer degradation and stabilization. – Cambridge University Press, 1985).
14. Ионная имплантация полимеров / В.Б. Оджаев [и др.]. – Минск: БГУ, 1998. – 197 с.
15. AFM, ESR and optic study of Sb^+ ions implanted photoresist / I. Azarko [and others] // Przegląd elektrotechniczny. – 2010. – № 7. – С. 270 – 271.
16. Влияние ионного облучения на микродефектную структуру кристаллов кремния / Е.С. Демидов [и др.] // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36, № 5. – С. 522 – 525.
17. О едином подходе к интерпретации эффекта дальнего действия при облучении твердых тел заряженными частицами и фотонами светового диапазона / Д.И. Тетельбаум [и др.] // Поверхность. – 2000. – № 5. – С. 87 – 89.

Поступила 01.02.2011

MICROINDENTATION OF PHOTOPOLYMERIC-SILICON STRUCTURES

**N. VABISHCHEVICH, S. VABISHCHEVICH, D. BRINKEVICH, V. VOLOBUYEV,
M. LUKASHEVICH, V. ODZHAEV, V. PROSOLOVICH**

Physicomechanical properties of the polymer - silicon structures implanted by ions Sb with energy 60 keV in the fluence range $1 \cdot 10^{15} \dots 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ was investigated by the microindentation method. It was revealed, that processes of radiating defect formation at low energy Sb^+ ion implantation of photopolymer – silicon structures proceed beyond the projected range of Sb ions. The effect of radiating hardening of polymer was observed on all thickness of a film, and behind beyond the projected range of Sb ions the specified effect was expressed more strongly. Most likely, it was caused by processes of radiating sewing together. It was shown, that ion implantation leads to deterioration of adhesive interaction of a photopolymeric film with silicon.