

УДК 546.28:621.315.592

ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ФОТОРЕЗИСТЕ ЗА СЛОЕМ ВНЕДРЕНИЯ ИОНОВ

Н.В. ВАБИЩЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук, доц. **С.А. ВАБИЩЕВИЧ**
(Полоцкий государственный университет);

канд. физ.-мат. наук **Д.И. БРИНКЕВИЧ**, д-р физ.-мат. наук, проф. **В.Б. ОДЖАЕВ**,
канд. физ.-мат. наук, доц. **В.С. ПРОСОЛОВИЧ**, канд. физ.-мат. наук **Ю.Н. ЯНКОВСКИЙ**
(Белорусский государственный университет, Минск);

д-р техн. наук, доц. **А.И. ПРОСТОМОЛОТОВ**
(Институт проблем механики имени А.И. Ишлинского РАН, Москва)

Методом микроиндентирования исследованы структуры фоторезист – кремний, имплантированные ионами сурьмы с энергией 60 кэВ. Обнаружено, что процессы радиационного дефектообразования протекают далеко за областью пробега ионов Sb^+ . Эффект радиационного упрочнения полимера наблюдался по всей толщине пленки, причем за слоем внедрения ионов указанный эффект выражен сильнее. Данный эффект обусловлен процессами радиационного сшивания. Показано, что ионная имплантация приводит к ухудшению адгезионного взаимодействия фотополимерной пленки с кремнием.

Ионная имплантация широко применяется в полупроводниковой электронике с целью загонки строго дозированного количества примесных атомов, которое используется в качестве источника для последующей диффузионной разгонки при формировании локальных легированных карманов [1; 2]. В качестве масок в процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинонновалачные (ДХН) резисты [1]. Взаимодействие ДХН-резистов с электронами, дальним ультрафиолетом, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно [1]. Однако влияние ионной имплантации на свойства указанных резистов изучено недостаточно.

В настоящей работе методом микроиндентирования исследовались процессы дефектообразования при ионной имплантации пленок промышленного позитивного фоторезиста ФП 9120. Пленка фоторезиста толщиной 1,8 мкм наносилась промышленным способом на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 ориентацией (111). Имплантация ионами Sb^+ с энергией 60 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{15} \dots 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ проводилась в остаточном вакууме $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6». Облучение γ -квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре на установке МРХ- γ -25М. Мощность поглощенной дозы составляла $0,360 \pm 0,008 \text{ Гр/с}$. Интервал поглощенных доз 6...200 кГр.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике 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 5...50 г. Растворение пленок фоторезиста проводилось в 3 М водном растворе КОН. В исходных (неимплантированных) образцах отпечатки индентора имели бочковидную форму, что указывает на наличие растягивающих напряжений в полимерной пленке [3]. 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 (1,8 мкм). Микротвердость исходных (неимплантированных) структур фотополимер – кремний монотонно возрастает при увеличении нагрузки, т.е. глубины проникновения индентора (рис. 1, кривая 1). 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) возрастала 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 [3]. Отметим, что такое поведение полимерных пленок кардинально отличается от поведения металлических и боридно-нитридных пленок, микротвердость которых постоянна по глубине и не зависит от величины нагрузки [4].

Для оценки численных значений микротвердости H_i^{cl} вблизи границы раздела фоторезист – кремний экспериментальные зависимости $H(P)$ были пересчитаны по формуле [5]

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

где H_i^{cl} – микротвердость i -того слоя; H_i и h_i – величины микротвердости и глубины проникновения индентора, измеренные при i -й нагрузке из дискретного набора нагрузок ($P = 5, 10, 20 \text{ г} \dots$).

Результаты расчета представлены в виде гистограмм на рисунке 2. В необлученных образцах микротвердость H монотонно возрастает вблизи границы раздела фоторезист – кремний и на расстоянии $\sim 2,5$ мкм от поверхности фоторезиста ($0,7$ мкм от границы раздела фоторезист – кремний) выходит на значение $\sim 9,7$ ГПа, характерное для микротвердости пластин кремния марки КДБ-10 (кривая 1, рис. 2, а).

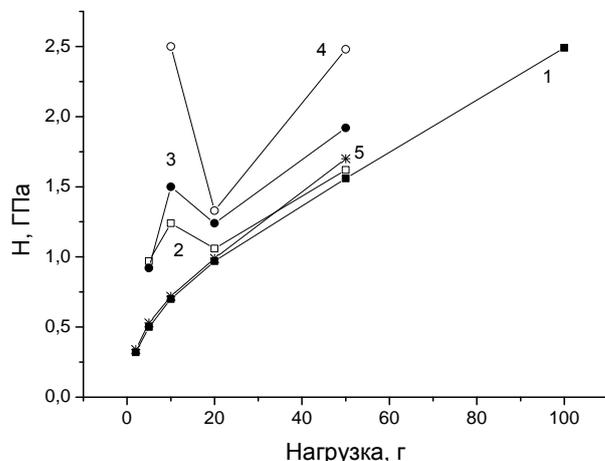


Рис. 1. Зависимости микротвердости от нагрузки для структур фоторезист – кремний. Индентирование осуществлялось со стороны полимерного слоя. Флюенс, см^{-2} : 1 – исходный; 2 – $1 \cdot 10^{15}$; 3 – $1 \cdot 10^{16}$; 4 – $5 \cdot 10^{16}$; 5 – γ -облученный, доза 50 кГр

Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены взаимодействием фоторезиста и кремния (окисла на его поверхности). Такое взаимодействие отмечалось авторами [6; 7] для полиметилметакрилата и SiO_2 и наблюдалось на глубинах до десятков микрон. В нашем случае глубина слоя полимера, модифицированного вследствие взаимодействия с кремнием, достигала $0,5$ мкм. У поверхности фоторезиста величина микротвердости соответствует значениям $\sim 0,25$ ГПа, характерным для монолитной пленки полимера (кривая 1, рис. 2, а).

Взаимодействие полимера с кремнием может приводить к упорядочению его структуры вследствие ориентации молекул, что неизбежно должно способствовать упрочнению полимерной пленки вдоль направления ориентации. Ориентация полимера в условиях нашего эксперимента весьма вероятна. Так, авторами [8] 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. Кроме того, согласно [9], полимеры способны ориентироваться под действием внешних воздействий (например, электрического или магнитного поля) и после удаления растворителя сохранять стабильный порядок. Причем степень кристалличности системы ориентированных цепей может быть близка к 100 %.

Имплантиция структур фоторезист – кремний приводила к снижению трещиностойкости полимера. При 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. 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. Отметим, что трещинообразование происходит только в слое полимера. В кремнии (светлые квадраты в центре отпечатка) трещин не наблюдается. Облегченное трещинообразование вдоль направления ориентации характерно для ориентированных полимеров [9]. Резкое усиление трещинообразования при проникновении индентора в кремний обусловлено, вероятно, релаксацией упругих напряжений, локализованных в основном у границы раздела фоторезист – кремний.

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 и микрохрупкости после имплантации существенно не изменялись. Кроме того, после удаления фоторезиста микротвердость кремниевых подложек не отличалась (в пределах погрешности эксперимента ~ 3 %) от микротвердости исходных (до нанесения фоторезиста) пластин кремния. Это свидетельствует о том, что физико-химические процессы под воздействием ионной имплантации протекают только в полимерной пленке.

Имплантация кардинально изменяла характер зависимости микротвердости полимерного слоя от нагрузки – она становилась немонотонной (см. рис. 1). Особенно ярко это проявляется для пересчитанных согласно формуле (1) значений слоевой микротвердости H^{cl} (рис. 2). На гистограммах H^{cl} 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 [10]. Так, интерференционная картина, наблюдавшаяся в спектрах отражения структур фотополимер – кремний, указывает на то, что в имплантированных структурах вблизи поверхности фоторезиста формируется слой толщиной от 0,25 до 0,5 мкм, показатель преломления в котором находился в пределах 2,4...3,4 (в зависимости от дозы имплантации), что существенно выше показателя преломления исходного необлученного фоторезиста ФП 9120, который согласно этой же работе [10] составлял $n = 1,71$.

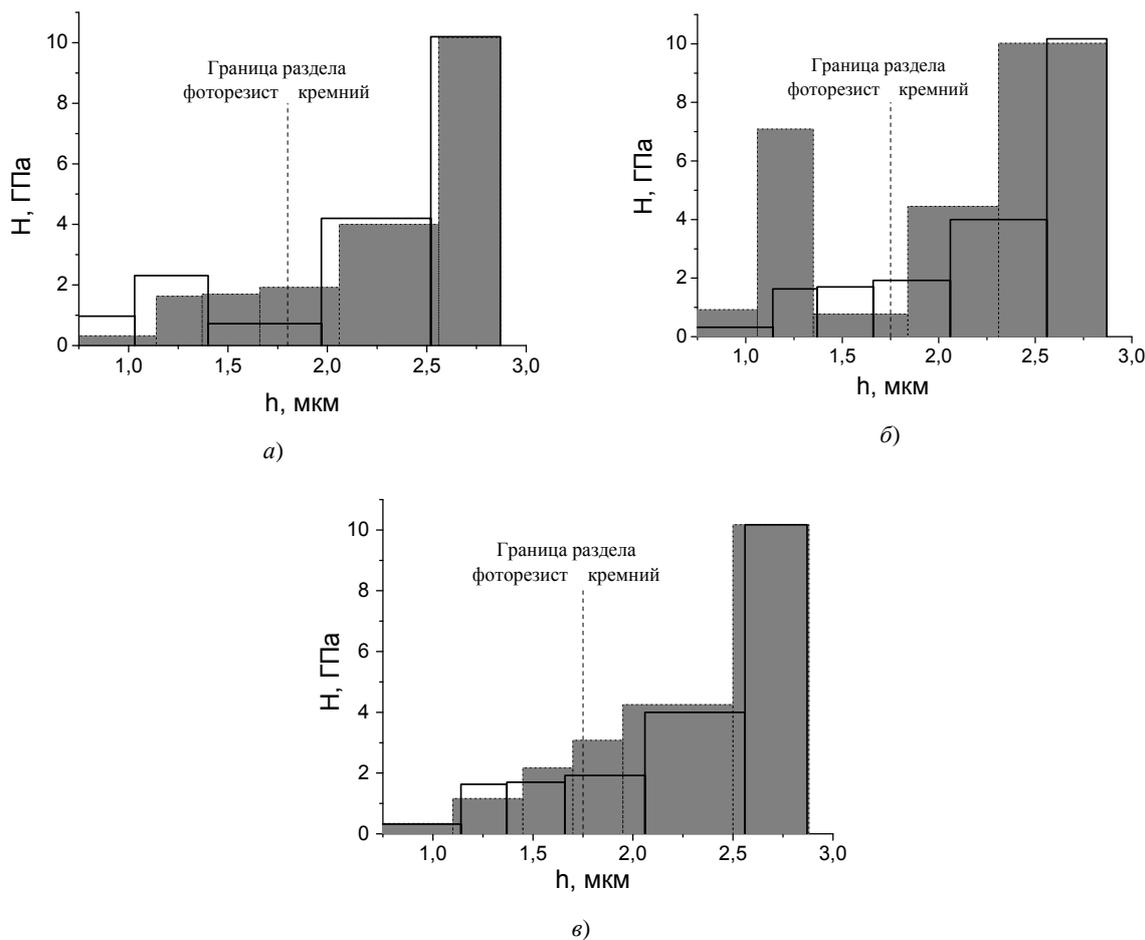


Рис. 2. Гистограммы зависимости слоевой микротвердости структур фоторезист – кремний от расстояния h от поверхности фоторезиста:
 а – затемненная гистограмма (штриховая линия) – исходный;
 светлая гистограмма (сплошная линия) – имплантированный Sb^+ дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$;
 б – затемненная гистограмма (штриховая линия) – имплантированный Sb^+ дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$;
 светлая гистограмма (сплошная линия) – исходный;
 в – затемненная гистограмма (штриховая линия) – γ -облученный дозой 50 кГр;
 светлая гистограмма (сплошная линия) – исходный

При анализе рисунка 2 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 – кремний. В приповерхностной области (до глубины 1 мкм) микротвердость H^{cl} при малых флюенсах имплантации растет 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^{cl} не вызывает (рис. 2, а, б). В глубине фоторезиста H^{cl} интенсивно растет во всем диапазоне исследованных флюенсов имплантации и при $\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ достигает значений $H^{cl} = 7 \text{ ГПа}$ (рис. 2, б).

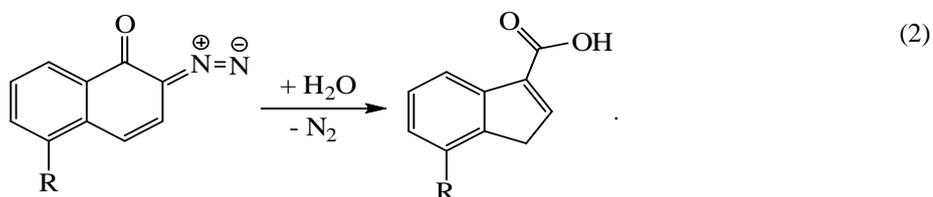
Микротвердость полимера вблизи границы раздела «полимер – кремний» в процессе имплантации падает и при флюенсе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ индентор практически не испытывает сопротивления при прохождении этого слоя (значения H^{cn} уменьшаются \sim в 20 раз). Эти экспериментальные данные могут быть интерпретированы как ухудшение адгезионного взаимодействия фотополимера с кремнием при ионной имплантации. Следует отметить, что в работе [11, с. 94] 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 ФП 9/20, рассчитанный с использованием программы SRIM-2010 (www.srim.org), составляет 58 нм. Однако упрочненный слой в наших экспериментах простирается до глубин свыше 1 мкм, что почти в 20 раз превышает величину рассчитанного проецированного пробега. На глубинах, соответствующих R_p , изменение микротвердости при имплантации существенно ниже, чем в глубине фоторезиста (см. рис. 2, а, б).

Отметим, что при облучении γ -квантами, «прошивающими» насквозь полимерную пленку, монотонности микропрочностных свойств пленки не наблюдалось. Облучение приводило к возрастанию H^{cn} по всей толщине пленки. Вид зависимостей H^{cn} от глубины в процессе облучения существенно не изменялся (сравни рис. 2, а и в). Вблизи границы раздела «полимер – кремний» значения H^{cn} при облучении γ -квантами существенно возрастают (\sim в 2 раза).

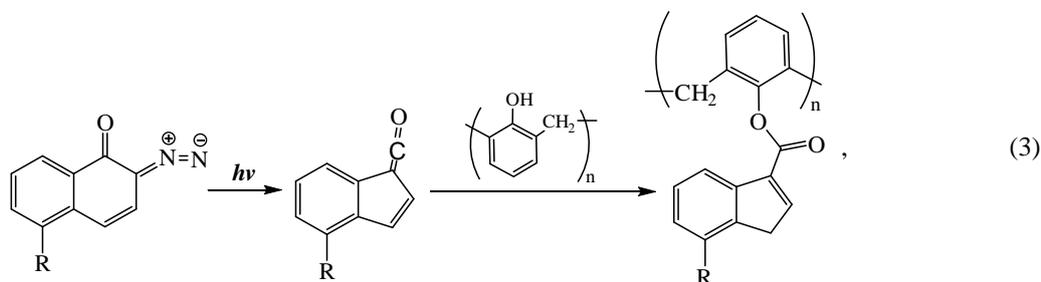
Таким образом, приведенные экспериментальные данные указывают на то, что процессы радиационного дефектообразования при ионной имплантации структур фотополимер – кремний протекают далеко за область проецированного пробега ионов Sb^+ . О наличии эффекта дальнего действия свидетельствуют также исследования спектров отражения указанных структур [10].

Необходимо также отметить, что эффект радиационного упрочнения наблюдается уже при минимальной дозе имплантации ($1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и на глубинах, существенно превышающих пробег ионов. Это позволяет предполагать, что эффект упрочнения не связан с формированием нанокompозита или с карбонизацией имплантированного слоя. Вероятнее всего, он обусловлен процессами радиационного сшивания молекул полимера [11; 12].

Хинондиазид в ДХН-резистах является ингибитором растворения фенол-формальдегидной смолы в 0,1...0,3 М щелочном проявителе. При облучении хинондиазида актиничным светом (максимум чувствительности \sim 320 нм) образуется растворимая инденовая кислота по следующей реакции [1; 13]



Необходимая вода содержится в резистивной пленке (до 1 % от веса) или в воздухе. Если экспонирование осуществляется в отсутствие воды (например, в вакууме, как при ионной имплантации), кетен взаимодействует с ОН-группой смолы с образованием эфирных сшивок по реакции (3) [1]:



что должно приводить к увеличению микротвердости и охрупчиванию резистивной пленки. С другой стороны, высокоэнергетичные излучения (в отличие от актиничного излучения) поглощаются как чувствительным компонентом (диазидхинон), так и самой смолой. В этом случае могут протекать и бимолекулярные, и независимые реакции с образованием ингибирующих и нерастворимых в проявителе продуктов. Так, в [1] отмечалось, что фенолформальдегидная смола становится нерастворимой при воздействии на нее больших доз электронного экспонирования. Для проверки этого имплантированные структуры

фоторезист – кремний помещались в 3 М водный раствор КОН. Установлено, что процессы, протекающие под воздействием КОН в исходных и имплантированных структурах фотополимер – кремний, кардинальным образом отличаются. При помещении в водный раствор КОН необлученных структур пленка фоторезиста набухает и без внешних воздействий отслаивается, причем полное отслоение пленки происходит в течение 30...50 с. Имплантированная пленка более устойчива к воздействию щелочного раствора, причем растворяется она неоднородно. На поверхности структуры через несколько минут пребывания в КОН появляются светлые точки (рис. 3). Их количество и размеры увеличивается со временем. Эти светлые точки обусловлены растворением пленки фоторезиста до кремния. По их краям видно небольшое отслоение пленки от кремния. Заканчивается процесс образованием на поверхности сетки, которая со временем отслаивается от кремния и распадается на отдельные «волоски», едва видимые невооруженным глазом и не растворимые в КОН (по крайней мере, в течение недели). Химический анализ показал, что «волоски» состоят из атомов углерода. Вероятнее всего, это остатки имплантированного слоя полимера.

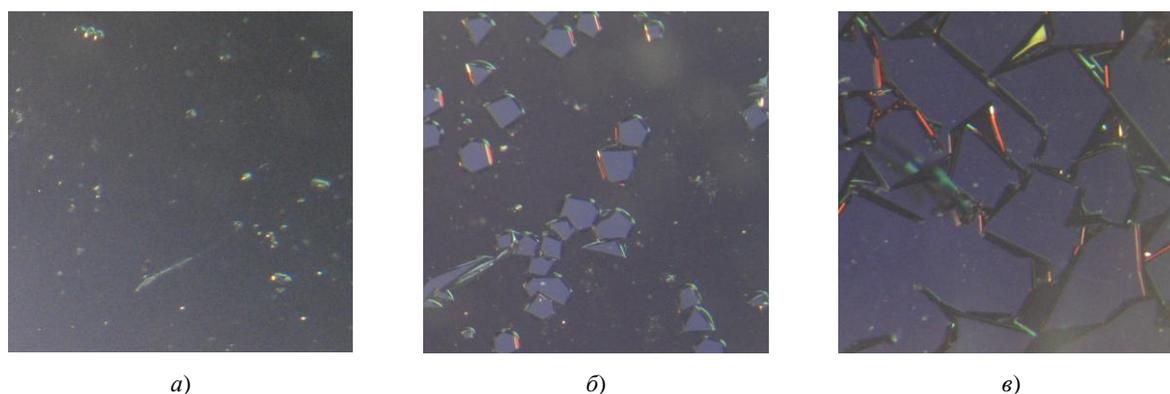


Рис. 3. Поверхность имплантированных ($\Phi = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) структур фоторезист – кремний после обработки в 3 М водном растворе КОН. Длительность обработки, мин: а – 2; б – 18; в – 90 (увеличение $\times 20$)

Как известно [12; 14 – 16], при высокоэнергетичном облучении полимеров наблюдается интенсивный выход газообразных продуктов (H_2 , CO , CH_4 и т.д.). В области пробега ионов число смещенных атомов велико, структура звеньев полимера должна разрушаться и вследствие интенсивного газовыделения в этом слое остаются преимущественно атомы углерода [14]. Наблюдается усадка полимера в области пробега ионов, что приводит к формированию на границе этой области упругих напряжений. Наличие упругих напряжений может приводить к упрочнению структуры. С другой стороны, когда слой полимера под углеродной пленкой, сформировавшейся в области пробега ионов, растворяется в КОН, эти упругие напряжения могут способствовать сворачиванию углеродной пленки в цилиндры («волоски»). Аналогичные явления наблюдались при имплантации ионами с $E = 40...60$ эВ тонких (40 мкм) пленок полиимида и полиэтилентерефталата.

Объяснить изменение свойств полимера за слоем внедрения каналированием ионов 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 фоторезист – кремний степень ориентации полимера падает (микротвердость снижается), и у поверхности пленки нельзя ожидать высокой степени упорядоченности.

Более вероятным кажется перенос образовавшегося в результате высокоэнергетичного воздействия радикала по цепи молекулы полимера [12; 15]. 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 в области пробега ионов, вполне способен переместиться на глубины до 1 мкм и более и уже там сформировать новую связь, упрочняющую полимер. Однако не следует исключать возможность воздействия на физико-механические свойства фоторезиста, наведенного в его объеме, и в особенности у границы раздела фотополимер – кремний, заряда, созданного ионной имплантацией. Наведенный в полимере заряд может также модифицировать свойства (плотность поверхностных состояний, область объемного заряда и т.д.) приповерхностных слоев монокристаллического кремния.

Заключение. Обнаружено, что процессы радиационного дефектообразования при низкоэнергетичной ионной имплантации структур фотополимер – кремний протекают далеко за областью проецированного пробега ионов Sb^+ . Процессы радиационного дефектообразования локализованы в полимерной

пленке. Эффект радиационного упрочнения полимера наблюдался по всей толщине пленки, причем за счет внедрения ионов указанный эффект выражен сильнее. Предположительно, он обусловлен процессами радиационного сшивания. Ионная имплантация приводит к ухудшению адгезионного взаимодействия фотополимерной пленки с кремнием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моро, У. Микролитография. Принципы, методы, материалы / У. Моро: в 2-х ч. – М.: Мир, 1990. – Ч. 2. – 632 с. (Moreau, W.M. Semiconductor lithography. Principles, practices and materials / W.M. Moreau. – N.Y., London: Plenum Press).
2. Технология СБИС: в 2-х кн. Кн. 1 / под ред. С. Зи. – М.: Мир, 1986. – 406 с.
3. Микроиндентирование структур фотополимер – кремний / Н.В. Вабищевич [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2011. – № 4. – С. 77 – 83.
4. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Д.В. Штанский [и др.] // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 6. – С. 1122 – 1129.
5. О распределении величины микротвердости по глубине образца / А.Б. Герасимов [и др.] // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 7. – С. 1225 – 1227.
6. Исследование структуры граничных слоев полиметилметакрилата методом нарушенного полного отражения / Г.М. Семенович [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1978. – Т. 20, № 9. – С. 2000 – 2005.
7. О взаимодействии метилметакрилата с силикатами минералов / Г.В. Топильский [и др.] // Изв. вузов. Сер. Строительство и архитектура. – 1975. – № 12. – С. 78 – 81.
8. 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. – P. 839 – 843.
9. Власов, С.В. Ориентированное состояние полимеров / С.В. Власов, В.Н. Кулизнев. – М.: Знание, 1987 – 48 с.
10. AFM, ESR and optic study of Sb^{+} ions implanted photoresist / I. Azarko [et al.] // Przegląd elektrotechniczny. – 2010. – № 7. – P. 270 – 271.
11. Кинг, Р.В. Полимеры / Р.В. Кинг, Н.Дж. Бродвей, Р.А. Майер // Влияние облучения на материалы и элементы электронных схем; под ред. Д.Ф. Кирчера, Р.Е. Боумана. – М.: Атомиздат, 1967. – С. 49 – 114. (Effect of radiation on materials and components; ed. J.F. Kircher, R.E. Bowman. – Reinhold Publishing Co, 1964).
12. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 246 с. (Grassie, N. Polymer degradation and stabilization / N. Grassie, G. Scott. – Cambridge University Press, 1985).
13. Synthesis and photochemistry of 1, 2-naphthoquinonediazide-(2)-n-sulfonic acid derivatives / J. Bendig [et al.] // Tetrahedron. – 1992. – V. 48, № 42. – P. 9207 – 9210.
14. Спектры ЭПР алмазоподобных и облученных ионами полимерных углеродных пленок / В.В. Сухо-руков [и др.] // Поверхность. – 1991. – № 5. – С. 92 – 96.
15. Экспериментальные методы химии высоких энергий / под общ. ред. М.Я. Мельникова. – М.: МГУ, 2009. – 824 с.
16. Ионная имплантация полимеров / В.Б. Оджаев [и др.]. – Минск: БГУ, 1998. – 197 с.

Поступила 12.02.2013

DEFECT FORMATION IN THE PHOTORESIST BEHIND THE PROJECTED RANGES OF IONS

**N. VABISHCHEVICH, S. VABISHCHEVICH, D. BRINKEVICH,
V. ODZHAEV, V. PROSOLOVICH, YU. YANKOVSKI, A. PROSTOMOLOTOV**

Photoresist-silicon structures implanted by Sb^{+} ions with energy 60 keV were investigated by the microindentation method. It is revealed that radiative defect formation processes proceed far behind the projected ranges of Sb^{+} ions. The effect of radiative hardening of polymer was observed on all thickness of a film, and behind the projected ranges of ions the specified effect is expressed more strongly. It is caused by processes of radiation cross-linking. It is shown that ion implantation leads to deterioration of adhesive interaction of a photopolymeric film with silicon.