

и ТД [2], а также с расчетными данными для высокочастотных мод кислородных тримеров [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Только одна ЛКМ полоса при 1006 см^{-1} была ранее приписана кислородному тримеру в Si, хотя для этого комплекса можно ожидать более богатый колебательный спектр. В настоящей работе мы сумели значительно увеличить концентрацию малых кислородных кластеров в образцах, сначала обогащенных комплексом вакансия-три атома кислорода (VO_3), а затем облученных быстрыми электронами при комнатной температуре. В результате взаимодействия радиационно-индуцированных собственных междоузельных атомов кремния с VO_3 происходит эффективная генерация метастабильных комплексов, включающих три междоузельных атома кислорода. Эти комплексы ответственны за полосы ЛКМ при 556, 1010 и 1083 см^{-1} и устойчивы до 250°C . При более высоких температурах, когда становится возможной переориентация междоузельных атомов кислорода, они преобразуются в устойчивую форму кислородного тримеров и ответственны за ЛКМ полосы при 537, 723, 1006 и 1020 см^{-1} .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Lindström, J. L. Clustering of oxygen atoms in silicon at 450°C : a new approach to thermal donor formation / J. L. Lindström, T. Hallberg // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – Vol. 72, № 17. – P.2729-2732.
2. Thermal double donors and quantum dots / J. Coutinho [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 87, N 23. – P. 235501(1-4).
3. Murin, L. I. Thermal double donors in silicon: a new insight into the problem // in: *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon* / L. I. Murin, V. P. Markevich, ed. by R. Jones, NATO ASI Series, 3. High Technology-Vol. 17, Kluwer, Dordrecht. – 1996. - P. - 329-336.
4. Evolution of radiation-induced carbon-oxygen-related defects in silicon upon annealing: LVM studies / L.I. Murin [et al.] // *Nucl. Instr. and Meth. B.* – 2006. - Vol. 253. - P. 210-213.
5. Oxygen and carbon clustering in Cz-Si during electron irradiation at elevated temperatures / J.L. Lindstrom [et al.] // *Solid State Phenomena.* - Vols. 69–70. - P.297–302.
6. Local vibrations of thermal double donors in silicon / Y. J. Lee [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. - Vol. 66. – P. 075219 (1-4).
7. Local vibrational modes of the oxygen trimer in Si / L.I. Murin [et al.] // *Physica Status Solidi (c).* – 2011. – Vol. 8, № 3. – P. 709–712.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СУРЬМЫ

А. А. Харченко¹, Д. И. Бринкевич¹, С. А. Вабищевич², В. С. Просолович¹,
В. Б. Оджаев¹, Ю. Н. Янковский¹

¹⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4,
220030 Минск, Беларусь, e-mail: prosolovich@bsu.by

²⁾ Полоцкий государственный университет, ул. Блохина, 29, 211440 Новополоцк, Беларусь,
e-mail: vabser@tut.by

Методом измерения спектров отражения исследованы имплантированные ионами сурьмы пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1,8 мкм, нанесенные на

поверхность пластин кремния методом центрифугирования. Показано, что имплантация приводит к уменьшению показателя преломления фоторезиста, обусловленному радиационным сшиванием молекул новолачной смолы, а также снижением молекулярной рефракции и плотности фоторезиста. В области непрозрачности фоторезистивной пленки имеет место рост коэффициента отражения при увеличении дозы имплантации.

Ключевые слова: фоторезист; спектры отражения; интерференция; показатель преломления; имплантация ионов сурьмы.

REFLECTANCE SPECTRA TRANSFORMATION OF DIAZOQUINONE-NOVOLAC PHOTORESIST AT ANTIMONY IONS IMPLANTATION

A. A. Kharchenko¹, D. I. Brinkevich¹, S. A. Vabischevich², V. S. Prosolovich¹,
V. B. Odzaev¹, Yu. N. Yankovski¹

¹⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,

²⁾ Polotski State University, Blohina str. 29, 211440 Novopolotsk, Belarus,

Corresponding author: V. S. Prosolovich (prosolovich@bsu.by)

FP9120 positive photoresist 1,8 μ m films, deposited on silicon wafers surface by centrifugation method and later implanted by antimony ions were studied by the measuring of reflectance spectra. It was shown that, implantation leads to the decrease of photoresist refractive index caused by the radiation linkage of novolac resin, as well as the decrease of molecular refraction and photoresist density. In the opacity area of photoresist film reflectance coefficient growth was observed at the increase of implantation dose.

Key words: photoresist; reflectance spectra; interference; refractive index; antimony ions implantation.

ВВЕДЕНИЕ

Ионная имплантация широко применяется в современной полупроводниковой микроэлектронике. Повышение степени интеграции предъявляет высокие требования к блоку операций, обеспечивающих маскирование ионного пучка. Одним из основных материалов маскирующего покрытия являются фоторезисты. В качестве масок в процессах субмикронной литографии важную роль играют диазохинон-новолачные (ДХН) резисты. 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.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе методом измерения спектров отражения исследовались процессы дефектообразования при ионной имплантации пленок промышленного позитивного фоторезиста ФП9120, представляющего собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенол-формальдегидной смолы. Пленка фоторезиста толщиной 1,8 мкм наносилась промышленным способом на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 (111). Толщина пленок фоторезиста контролировалась механическим способом на профилометре «Dectak» по 5 фиксированным точкам на двух

взаимноперпендикулярных диагоналях на каждой пластине. При этом отклонения от среднего значения по пластине для всех исследовавшихся образцов не превышали 1 %. Имплантация ионами Sb^+ с энергией 60 кэВ (“ n^+ стоки” КМОП-технологии и “ n^+ скрытый слой” БИКМОП-технологии) в интервале доз $1 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ 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».

Спектры отражения структур фоторезист-кремний регистрировались в области прозрачности фоторезистивной пленки в диапазоне $\lambda = 210 - 1100 \text{ нм}$ однолучевым спектрофотометром PROSKAN MC-122 при комнатной температуре с разрешением не хуже 1 нм. Измерение спектров отражения производилось с помощью приставки для измерения зеркального отражения, позволяющей изменять углы падения от 15° до 90° . Перед каждым измерением производилась калибровка – измерение интенсивности света I_k проходящего через диафрагму без исследуемых объектов при нормальном падении света по отношению к диафрагме во всем исследовавшемся диапазоне длин волн. Световой поток регулировался посредством заменяемых диафрагм с разной площадью пропускного отверстия. Спектры отражения регистрировались при угле падения и отражения 20° к нормали. Согласно измерениям методом атомно-силовой микроскопии рельеф поверхности пленки был достаточно гладкий; средняя арифметическая шероховатость R_a поверхности пленки не превышала 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах отражения необлученных полимерных пленок в области прозрачности $\lambda > 290 \text{ нм}$ наблюдались интерференционные полосы, обусловленные отражением от границ раздела фоторезист-кремний и фоторезист-воздух (рис. 1, кривая 1). При увеличении длины волны наблюдается быстрый рост интенсивности полос интерференции, что обусловлено ростом вклада отраженного света от границы раздела фоторезист-кремний вследствие уменьшения поглощения в фоторезисте.

Во всех имплантированных образцах наблюдалось снижение интенсивности интерференционных полос вблизи края поглощения – в диапазоне длин волн $\lambda = 300 - 600 \text{ нм}$. Указанный эффект возрастал при увеличении дозы облучения (кривые 2–4, рис.1). Так при дозе имплантации $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ полосы интерференции проявляются только при λ свыше 500 нм. В области $\lambda > 900 \text{ нм}$ существенной зависимости интенсивности полос интерференции от дозы имплантации не наблюдалось. Основной причиной снижения интенсивности интерференционных полос при ионной имплантации является рост коэффициента поглощения вблизи края фундаментального поглощения, наблюдающийся в различных стеклообразных полимерах при высокоэнергетичном воздействии. В области непрозрачности фоторезиста при увеличении дозы имплантации имел место рост коэффициента отражения на границе раздела воздух-фоторезист (кривые 2-4, рис. 1).

Имплантация ионов Sb^+ приводила к смещению интерференционных максимумов и изменению расстояния между ними (рис. 1), обусловленному изменением оптической длины фоторезистивной пленки при облучении. На основании спектров отражения по номеру и положению максимумов/минимумов согласно формуле:

$$2dn = m\lambda_m, \quad (1)$$

где n – показатель преломления фоторезистивной пленки; d – геометрическая толщина фоторезистивной пленки; m – номер максимума в спектрах отражения; λ_m –

длина волны, соответствующая m -максимуму; были рассчитаны зависимости $2dn$ от длины волны λ , представленные на рис.2. Зависимости $2dn(\lambda)$ для всех образцов выглядят как нормальные дисперсии $dn/d\lambda < 0$.

Геометрическая толщина пленки d при имплантации Ag^+ в исследуемом интервале доз практически не изменяется [2]. Т.о. можно считать, что на рис.2 отражена зависимость показателя преломления пленки n от длины волны. Показатель преломления полимеров зависит от молярной массы. Согласно формуле Лоренц-Лорентца [6], показатель преломления n полимера с молярной массой M , плотностью вещества ρ и молекулярной рефракцией R_M можно определить из выражения:

$$n^2 = \frac{M + 2R_M\rho}{M - R_M\rho}. \quad (2)$$

Молекулярная рефракция R_M является аддитивной величиной и складывается из рефракций R_i отдельных атомов и инкрементов для типов химических связей (двойная, тройная).

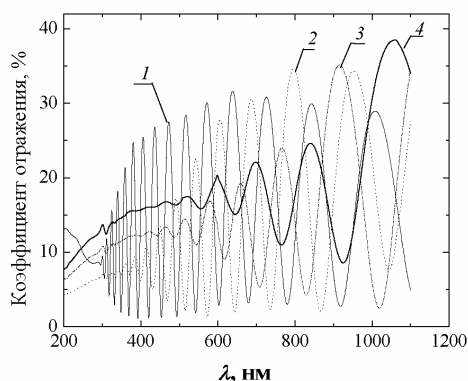


Рисунок 1. – Спектральные зависимости коэффициента отражения исходной (1) и имплантированных Sb^+ дозами, см^{-2} : 2 – $1 \cdot 10^{15}$; 3 – $5 \cdot 10^{15}$; 4 – $5 \cdot 10^{16}$ пленок фоторезиста ФП9120 на кремнии

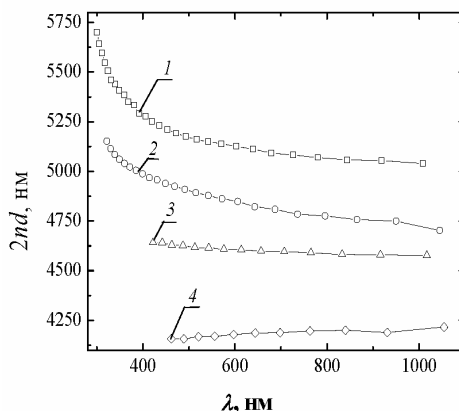


Рисунок 2. – Спектральные зависимости оптической длины исходной пленки фоторезиста (1) и имплантированного Sb^+ с $E = 60 \text{ кэВ}$ и дозами, см^{-2} : 2 – $1 \cdot 10^{15}$; 3 – $5 \cdot 10^{15}$; 4 – $5 \cdot 10^{16}$

Возможны различные механизмы снижения показателя преломления при высокоэнергетичном облучении полимеров. Так из выражения (2) следует, что увеличение молярной массы полимера M приводит к уменьшению показателя преломления. Фенолформальдегидные смолы являются одними из старейших представителей сетчатых полимеров, однако единого мнения о химическом строении сетки, образованной этими смолами, не существует [3]. Это, по-видимому, связано с тем обстоятельством, что в зависимости от хода реакции отверждения структура сетки может быть различной. Соответственно структура сетки, как и средняя молекулярная масса полимера, может сильно изменяться в зависимости от соотношения количеств фенола и формальдегида, использовавшихся для конденсации, а также условий отверждения смолы (температура, время, механическое воздействие). При облучении фенолформальдегидных смол реакции сшивания доминируют над деструкцией в силу особенностей строения полимера [4]. Образующиеся при ионной имплантации фенолформальде-

гидных смол радикалы имеют различное строение и реакционную способность, но вследствие реакций с макромолекулами достаточно быстро в объеме полимера остаются наиболее термодинамически стабильные радикалы фенольного и метиленового типа. Указанные радикалы относительно стабильны из-за делокализации электронной плотности по ароматической системе, реакции деструкции для них не свойственны. Разнообразные реакции рекомбинации радикалов фенольного и метиленового типа приводят к образованию новых С-С и С-О химических связей и, как следствие, увеличению средней молекулярной массы макромолекул фенолформальдегидной смолы. Таким образом, сшивание макромолекул фенолформальдегидных смол под действием излучения приводит к увеличению их средней молекулярной массы M , что может являться причиной наблюдаемого снижения показателя преломления.

С другой стороны, при облучении имеет место газовыделение (преимущественно водорода и его соединения) [4], что обуславливает снижение плотности вещества ρ , поскольку толщина пленки фоторезиста существенно не изменяется, а масса ее снижается. Кроме того, газовыделение приводит также к снижению молекулярной рефракции R_M вследствие уменьшения вклада рефракций R_i атомов водорода. В соответствии с выражением (2) снижение величин ρ и R_M должно приводить к уменьшению значения n . Указанные обстоятельства и обуславливают уменьшение показателя преломления n фоторезиста при имплантации ионов сурьмы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что имплантация ионами Sb^+ приводит к уменьшению показателя преломления фоторезиста, обусловленному радиационным сшиванием (образованием поперечных связей) молекул новолачной смолы, а также снижением плотности ρ и молекулярной рефракции R_M фоторезиста. Установлено, что области непрозрачности фоторезистивной пленки имеет место рост коэффициента отражения при увеличении дозы имплантации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Моро У. МикролитогRAFия. Принципы, методы, материалы. В 2-х кн. — М.: Мир. 1990. — Кн.2. — 632 с.
2. Ion implantation of positive photoresists/ D.I. Brinkevich [et al.]// Russian Microelectronics. — 2014. — V.43, № 3. — P.194—200.
3. Аскадский А.А., Кондрашенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Том 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир. 1999. — 544 с.
4. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир. 1988. — 446 с.