

## СПЕКТРЫ НПВО ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ БОРА ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА НА КРЕМНИИ

В.С. Просолович, Д.И. Бринкевич, С.Д. Бринкевич, Е.В. Гринюк, Ю.Н. Янковский  
Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,  
prosolovich@bsu.by, brinkevich@bsu.by, yankouski@bsu.by

Исследованы процессы модификации спектров нарушенного полного внутреннего отражения имплантированных ионами бора с энергией 60 кэВ в интервале доз  $1 \cdot 10^{15}$ – $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> пленок диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.0 и 2.5 мкм. В спектрах НПВО облученных ионами В<sup>+</sup> структур фоторезист-кремний наблюдается подъем фона поглощения с ростом дозы имплантации, обусловленный вероятнее всего процессами рассеяния на границе раздела фоторезист-кремний и на дефектно-примесных включениях в имплантированном слое. В процессе ионной имплантации происходила интенсивная трансформация спектра, выражавшаяся в перераспределении интенсивности полос и появлении интенсивных полос с максимумами при 2151 и 2115 см<sup>-1</sup>, обусловленных валентными колебаниями двойных кумулятивных связей, в частности С=C=O. В имплантированных образцах наблюдалось смещение в низкоэнергетичную область на 2–4 см<sup>-1</sup> максимумов валентных колебаний С–Н-связей и перераспределению интенсивностей между этими максимумами в пользу более низкоэнергетичного максимума. Аналогичный эффект наблюдался также для плоскостных деформационных колебаний О–Н связей и пульсационных колебаний углеродного скелета ароматических колец.

**Ключевые слова:** диазохинонноволачный резист; имплантация; ионы бора; спектры нарушенного полного внутреннего отражения.

## FTIR SPECTRA OF DIAZO-QUINONNOVOLAC PHOTORESIST FILMS ON SILICON IMPLANTED BY BORON ION

V.S. Prosolovich, D.I. Brinkevich, S.D. Brinkevich, E.V. Grinyuk, Yu.N. Yankovski  
Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
prosolovich@bsu.by, brinkevich@bsu.by, yankouski@bsu.by

The processes of modification under ion implantation of frustrated total internal reflection (FTIR) spectra of diazoquinone-novolac photoresist films were studied. Films of positive photoresist FP9120 with a thickness of 1.0 and 2.5 μm were deposited by centrifuging on the KDB-10 silicon plates with orientation (111). Implantation with 60 keV B<sup>+</sup> ions in the dose range of  $10^{15}$ – $10^{16}$  cm<sup>-2</sup> in the constant ion current mode (current density  $j = 4 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ ) was conducted at room temperature in a residual vacuum not worse than  $10^{-5}$  Pa on the *Vesuvius-6* ion beam accelerator. The FTIR spectra were recorded in the range 400–4000 cm<sup>-1</sup> on ALPHA spectrophotometer (Bruker Optik GmbH) at room temperature. In the FTIR spectra of photoresist-silicon irradiated with H-ion ions, a rise in the background is observed with increasing implantation dose, most likely due to scattering processes at the photoresist-silicon interface and on impurity-impurity inclusions in the implanted layer. In the process of ion implantation, an intense transformation of the spectrum took place, expressed in the redistribution of the intensity of the bands and the appearance of intense bands with maxima at 2151 and 2115 cm<sup>-1</sup>, due to the stretching vibrations of double cumulative bonds, in particular C = C = O. In implanted samples, a shift to the low-energy region by 2–4 cm<sup>-1</sup> of the maxima of the C – H bond vibrations and a redistribution of intensities between these maxima in favor of a lower-energy maximum was observed. A similar effect was also observed for plane deformation vibrations of O – H bonds and pulsation vibrations of the carbon skeleton of aromatic rings.

**Keywords:** diazoquinone novolac resist; implantation; boron ions; spectra of impaired total internal reflection.

### Введение

В последние годы интерес к исследованию индуцированных ионным облучением процессов в полимерных материалах обусловлен острой потребностью разработки новых материалов для применений в различных сферах деятельности, в частности, в космической технике и медицине. С другой стороны, ионная имплантация широко применяется в современной электронике и позволяет с высокой точностью управлять концентрацией легирующей примеси и характеризуется универсальностью и гибкостью процесса. В качестве масок в процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинонноволачные (ДХН) резисты, представляющие собой композит из светочувствительного О-нафтхинондиазида и фенолформальдегидной смолы [1].

Взаимодействие ДХН-резистов с ультрафиолетовым, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно, в то время как процессы, индуцированные ионным облучением практически не изучены несмотря на то, что они

могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов [1]. Целью настоящей работы являлось изучение влияния имплантации ионов бора на спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) пленок диазохинонноволачного резиста марки ФП9120.

### Методы исследования

Пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1,0 и 2,5 мкм наносились на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования при скорости вращения 8300 и 1200 об/мин, соответственно. Перед формированием пленки фоторезиста (ФР) кремниевые пластины подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. Время вращения центрифуги – 40 с. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50–55 минут при температуре 88 °С.

Имплантация ионами  $V^+$  с энергией 60 кэВ в интервале доз  $1 \cdot 10^{15}$ – $1 \cdot 10^{16}$   $см^{-2}$  в режиме постоянного ионного тока (плотность тока  $j = 4$   $мкА/см^2$ ) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже  $10^{-5}$  Па на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6».

Спектры НПВО структур фоторезист-кремний регистрировались в диапазоне  $\nu = 400$ – $4000$   $см^{-1}$  спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH) при комнатной температуре

### Экспериментальные результаты

В спектрах НПВО всех исследованных пленок фоторезист-кремний наблюдался подъем фона поглощения при уменьшении частоты наиболее выраженный при  $\nu < 2000$   $см^{-1}$ . Фон во всем исследуемом диапазоне длин волн снижался при увеличении толщины пленки фоторезиста и возрастал с ростом дозы имплантации (рис. 1). Вероятнее всего, указанные эффекты обусловлены процессами рассеяния на границе раздела фоторезист-кремний и на дефектно-примесных включениях в имплантированном слое.

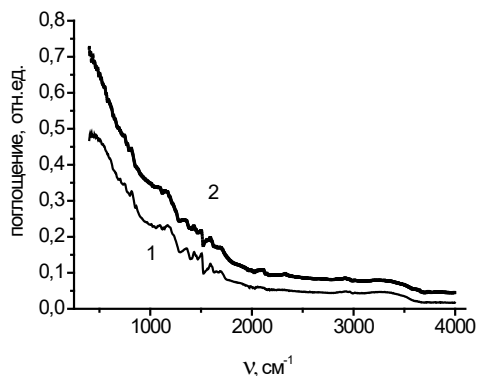


Рис. 1. Спектры НПВО исходных (1) и имплантированных ионами  $V^+$  дозой  $1 \cdot 10^{16}$   $см^{-2}$  (2) пленок позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.0  $μм$

Fig. 1. The FTIR spectra of the original (1) and  $B^+$  ions implanted with a dose of  $1 \cdot 10^{16}$   $см^{-2}$  (2) FP9120 positive photoresist films with a thickness of 1.0  $μm$

В пленках толщиной 1  $μм$  полосы поглощения имели низкую интенсивность (рис. 1). При увеличении толщины пленки до 2.5  $μм$  в спектрах НПВО наблюдалось большое количество полос, обусловленных валентными и деформационными колебаниями (рис. 2). В области валентных колебаний, связанных  $H$ -связью  $O-H$ -групп наблюдалась широкая полоса с максимумом  $\sim 3307$   $см^{-1}$ , обусловленная суперпозицией большого количества узких полос (рис. 2а). В исходном фоторезисте в области валентных колебаний свободных  $O-H$ -групп наблюдались 4 слабо выраженных полосы с максимумами при 3648, 3627, 3609 и 3586  $см^{-1}$ , которые после имплантации  $V^+$  исчезали. Кроме того, имплантация приводила к смещению в низкоэнергетическую область на 28  $см^{-1}$  полосы связанных  $O-H$ -групп. Интенсивность этой полосы после имплантации возрастает (рис. 2а).

В области валентных колебаний  $C-H$ -связей (рис. 2б) наблюдалась широкая структурированная полоса поглощения с 3 выраженными максимумами (3014, 2963 и 2930  $см^{-1}$ ). Отметим, что в стериче-

чески затрудненном феноле наиболее интенсивная линия валентных колебаний имеет максимум при  $\sim 2950$   $см^{-1}$ . Имплантация  $V^+$  приводила к слабому смещению в низкоэнергетическую область на 2-4  $см^{-1}$  указанных локальных максимумов и перераспределению интенсивностей между максимумами в пользу более низкоэнергетического максимума 2926  $см^{-1}$ .

В области валентных колебаний кратных связей 1800-2500  $см^{-1}$  (рис. 2в) ионная имплантация приводила к появлению двух интенсивных полос поглощения с максимумами при 2151 и 2115  $см^{-1}$ . Этот диапазон частот характерен для кумулятивных двойных связей  $C=C=X$  [2]. Так в спектрах кетена наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 2150  $см^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями  $C=C=O$  связи. Как отмечалось в [2] кетены являются производными О-нафтхинондиазида при облучении в безводной атмосфере, имеющей место при ионной имплантации. В области 2100-2140  $см^{-1}$  наблюдается полоса валентных колебаний тройной связи  $R-C \equiv C-H$  в алкинах [3]. Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют об интенсивном формировании в процессе ионной имплантации в полимерной матрице двойных и тройных сопряженных связей.

В диапазоне частот 1470-1750  $см^{-1}$  в процессе ионной имплантации наблюдалась интенсивная трансформация спектра, выражавшаяся в перераспределении интенсивности полос (рис. 2г). Так интенсивность ряда полос, в частности, 1594 и 1561  $см^{-1}$ , возрастала, других (1606 и 1653  $см^{-1}$ ) – снижалась, вплоть до исчезновения. Полосы в диапазоне частот 1600 -1575  $см^{-1}$  обычно связывают с пульсационными колебаниями углеродного скелета ароматического кольца [2]. Также валентными колебаниями ароматического кольца обусловлена полоса с максимумом  $\sim 1500$   $см^{-1}$ , интенсивность которой в процессе имплантации существенно не изменяется. Приведенные экспериментальные данные позволяют заключить, что существенного разрушения или повреждения ароматических колец при ионной имплантации за область пробега ионов не наблюдается, однако меняется их окружение, что приводит к перераспределению интенсивности валентных колебаний.

Вышесказанное относится также к полосе 1430-1455  $см^{-1}$  (рис. 2д), обусловленной валентными колебаниями ароматического кольца [2]. У нее в процессе имплантации наблюдается перераспределение интенсивности между максимумами 1451 и 1433  $см^{-1}$ . Отметим, что в имплантированных слоях появляется новая полоса с максимумом 1403  $см^{-1}$ , природа которой пока не ясна. Широкая полоса с максимумом  $\sim 1360$   $см^{-1}$  обусловлена деформационными колебаниями связанных  $O-H$ -групп [2]. Интенсивность ее снижается при ионной имплантации.

В области плоскостных деформационных колебаний  $O-H$  связей (рис. 2е) также, как и в случае с пульсационными колебаниями углеродного скелета ароматического кольца, наблюдалось перераспределение интенсивностей между полосами и смещение максимумов полос в низкоэнергетическую область на  $\sim 2$   $см^{-1}$ .

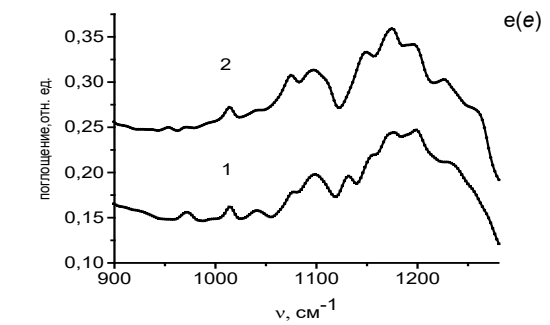
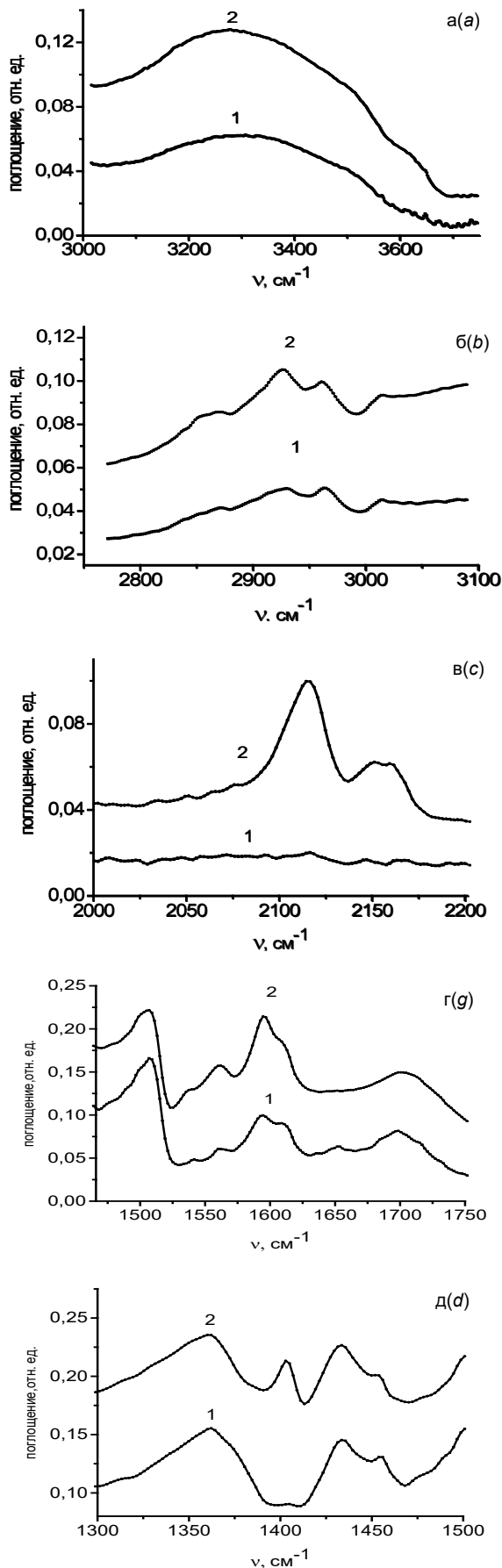


Рис. 2. Спектры НПВО исходных (1) и имплантированных ионами  $B^+$  дозой  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (2) пленок фоторезиста ФП9120 (толщиной 2,5 мкм) в области валентных колебаний  $OH^-$  (а),  $CH^-$  (б), кратных (в) связей, колебаний ароматического кольца (г, д) и деформационных колебаний  $O-H$  связей (е)

Fig. 2. The FTIR spectra of the initial (1) and implanted with  $B^+$  ions with a dose of  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (2) films of FP9120 photoresist (2.5  $\mu\text{m}$  thick) in the region of stretching vibrations of  $OH^-$  (a),  $CH^-$  (b), multiple (c) bonds, vibrations of aromatic rings (g, d) and deformation vibrations of  $O-H$  bonds (e)

### Заключение

В спектрах НПВО, облученных ионами  $B^+$  структур фоторезист-кремний, наблюдается подъем фона поглощения с ростом дозы имплантации, обусловленный, вероятнее всего, процессами рассеяния на границе раздела фоторезист-кремний и на дефектно-примесных включениях в имплантированном слое. В процессе ионной имплантации происходила интенсивная трансформация спектра, выражавшаяся в перераспределении интенсивности полос и появлении интенсивных полос с максимумами при 2151 и 2115  $\text{см}^{-1}$ , обусловленных валентными колебаниями двойных кумулятивных связей, в частности  $C=C=O$ . В процессе имплантации наблюдалось смещение в низкоэнергетичную область на 2-4  $\text{см}^{-1}$  максимумов валентных колебаний  $C-H$ -связей и перераспределению интенсивностей между этими максимумами в пользу более низкоэнергетичного максимума. Аналогичный эффект наблюдался также для плоскостных деформационных колебаний  $O-H$  связей и пульсационных колебаний углеродного скелета ароматических колец. Экспериментальные данные свидетельствуют об интенсивном формировании в процессе ионной имплантации в полимерной матрице двойных и тройных сопряженных связей.

### Библиографические ссылки

1. Моро У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч.2. Москва: Мир; 1990. 632 с.
2. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Москва: Мир, Бином; 2006. 438 с.

### References

1. Moreau W.M. Semiconductor lithography. Principles, practices and materials. N.Y., London: Plenum Press.
2. Pretsch E, Bullmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. Springer; 2000.