

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНЫХ РЕЗИСТОВ

Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский

*Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,
brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by, yankouski@bsu.by*

В работе методами индентирования и измерения спектров нарушенного полного внутреннего отражения исследовано влияние ионной имплантации на физико-механические и оптические свойства пленок диазохинонноволочных фоторезистов марок ФП9120, SPR700 и S1813, нанесенных на пластины монокристаллического кремния методом центрифугирования. Установлено, что радиационно-индуцированные процессы за слоем внедрения ионов существенным образом зависят от условий имплантации – массы и энергии иона, плотности ионного тока, марки имплантатора и т.д. Действует несколько конкурирующих между собой механизмов радиационно-индуцированных процессов в пленке фоторезиста за область пробега ионов. При анализе экспериментальных данных следует учитывать наличие в пленке упругих напряжений, возникающих вследствие испарения растворителя при сушке; различные механизмы передачи энергии из области пробега ионов; разогрев пленки, а также накопление электрического заряда в полимерном фоторезисте при ионной имплантации.

Ключевые слова: диазохинонноволочный фоторезист; ионная имплантация; нарушенное полное внутреннее отражение; микроиндентирование; адгезия; кремний.

ION IMPLANTATION OF DIAZOQUINONNOVOLAC PHOTORESISTS

D.I. Brinkevich, V.S. Prosolovich, Yu.N. Yankovski

*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,
brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by, yankouski@bsu.by*

In this work, the influence of ion implantation on the physicochemical and optical properties of films of FP9120, SPR700, and S1813 diazochinovolac photoresists, deposited on monocrystalline silicon wafers by centrifugation, was investigated using the methods of indentation and measurement of the spectra of disturbed total internal reflection. It was found that in the process of ion implantation of photoresist films, an intense transformation of the ATR spectrum occurs, which is expressed in the redistribution of the intensity of the bands of in-plane bending vibrations of O - H bonds and pulsating vibrations of the carbon skeleton of aromatic rings. Radiation-induced processes behind the layer of ion implantation essentially depend on the conditions of implantation - ion mass and energy, ion current density, implantator brand, etc. There are several competing mechanisms of radiation-induced processes in the FR film behind the ion path. When analyzing experimental data, one should take into account the presence in the film of elastic stresses arising from the evaporation of the solvent during drying; various mechanisms of energy transfer from the ion range; heating of the film, as well as the accumulation of electric charge in the polymer photoresist during ion implantation.

Keywords: diazoquinone-novolac photoresist; ion implantation; attenuated total reflection; microindentation; adhesion; silicon.

Введение

Литография – один из основных технологических процессов микро- и нанoeлектроники [1]. Она многократно повторяется на различных стадиях производства. Так, при формировании элементной базы по БИКМОП технологии применяется до 22 операций фотолитографии. Технические параметры литографии, ее произво-

дительность и экономичность определяют стоимость изделий электроники. В качестве защитного светочувствительного материала (фоторезиста) широко применяются композиты из фенолформальдегидных смол и нафтхинондиазида.

С другой стороны, в настоящее время наблюдается возрастание роли ионной имплантации в производственных процес-

сах современной электроники [2]. Одним из основных материалов маскирующего покрытия являются фоторезисты (ФР). Модификация структуры диазохинон-волачного (ДХН) резиста марки AZ-1350 J в области пробега R_p ионов с различной массой и, следовательно, с разным типом торможения, рассмотрена в работе [3]. Однако при применяемых в микроэлектронике для ионной имплантации (ИИ) энергиях пробег ионов существенно меньше толщины фоторезистивной пленки, обычно составляющей 1,0 – 2,5 мкм. Так при имплантации B^+ с энергией 100 кэВ проецируемый пробег ионов R_p составляет $\sim 0,4$ мкм, а для ионов Sb^+ с энергией 60 кэВ - $R_p = 0,06$ мкм [4]. При ИИ трансформация структуры полимерных материалов может наблюдаться далеко за областью пробега ионов - на расстоянии 1-5 мкм и более [5]. При толщине пленок ФР, используемых в современных литографических процессах (менее 3 мкм), это может приводить к модификации физико-механических свойств по всей толщине пленки и, что более важно, изменять адгезию ФР к кремнию [6]. Однако механизм трансформации структуры ДХН-резистов за областью пробега ионов и, соответственно, изменения физико-механических и адгезионных свойств резистивных пленок, к настоящему времени окончательно не установлен.

В настоящей работе обобщены результаты исследований физико-механических, оптических и адгезионных свойств пленок диазохинон-новолачных фоторезистов (ФР) марок ФП9120 и S1913 на пластинах монокристаллического кремния за слоем внедрения ионов.

Результаты и их обсуждение

Пленки фоторезиста марок ФП9120, SPR700 и S1813 толщиной 1.0–5.0 мкм наносились методом центрифугирования на поверхность пластин кремния с ориентацией (100) и (111). Перед формированием пленки ФР кремниевые пластины подвергали стандартному циклу очистки по-

верхности в органических и неорганических растворителях. После нанесения ФР проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88 °С.

Имплантация ионами B^+ , P^+ , Ag^+ и Sb^+ с энергией 30 – 100 кэВ в интервале доз $5 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в режиме постоянного ионного тока (плотность ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^{-2}$) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на имплантаторах ИЛУ-3 и «Везувий-6». Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации на ИЛУ-3 использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт пленок с металлическим основанием, охлаждаемым водой. При заданных режимах и условиях имплантации температура облучаемых полимерных пленок не превышала 70 °С.

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) структур фоторезист-кремний в диапазоне $\nu = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ регистрировались при комнатной температуре ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH). Разрешение составляло 2 см^{-1} , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

Исследование прочностных свойств проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 методом микроиндентирования. Нагрузка на индентор варьировалась в пределах 1–100 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики. Для количественной оценки адгезионных свойств определяли удельную энергию отслаивания пленок (G), широко используемую для исследования различных полимерных пленок на стеклянных подложках [6].

Поведение имплантированных пленок ФР при травлении в 3М водном растворе

КОН кардинальным образом отличается поведения исходных пленок. При помещении в водный раствор КОН необлученная пленка фоторезиста набухает и без внешних воздействий отслаивается, причем полное отслоение пленки происходит в течении 30-50 секунд. Имплантированная пленка значительно более устойчива к воздействию щелочного раствора, причем растворяется она неоднородно. На поверхности структуры через несколько минут пребывания в КОН появляются светлые точки, обусловленные локальным растворением пленки фоторезиста до кремния. Их количество и размеры увеличивается со временем; по краям наблюдается небольшое отслаивание пленки от кремния. Процесс травления длится до 90 минут и заканчивается образованием на поверхности кремниевой подложки сетки, которая отслаивается от кремния и распадается на отдельные углеродные «нити», едва видимые невооруженным глазом и не растворимые в КОН [4].

При использовавшихся в работе дозах $5 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ пленка ФР карбонизируется в области пробега ионов и этот слой становится не растворимым в водном растворе КОН. ФР за областью пробега ионов сохраняет полимерные свойства и растворяется в КОН, хотя скорость его травления значительно ниже, чем исходных пленок ФР. Снижение скорости травления свидетельствует о структурных и конформационных изменениях ФР за слоем внедрения ионов. Проникновение травителя к слою ФР за областью пробега ионов и, соответственно, его растворение идет по микротрещинам в имплантированном слое, формирующимся в процессе внедрения. С увеличением длительности травления трещины увеличиваются как по ширине, так и в длину, формируя кружевные сетки, которые распространяются по поверхности и превращают остатки ФР в островки, уменьшающиеся со временем в размерах. Остатки имплантированного слоя формируют нерастворимые в КОН углеродные волокна («нити»).

В работе [7] было показано, что имплантированный слой не дает полос поглощения в области волновых чисел $400-4000 \text{ см}^{-1}$ и основной вклад в спектры НПВО пленок ФР на кремнии вносит слой фоторезиста за областью пробега ионов. Это позволяет методом НПВО получать объективную информацию о модификации структуры ФР за областью пробега ионов.

В процессе ионной имплантации пленок ФР происходит интенсивная трансформация спектра НПВО, выражающаяся в перераспределении интенсивности полос плоскостных деформационных колебаний О-Н связей и пульсационных колебаний углеродного скелета ароматических колец. Также в процессе ИИ наблюдается смещение в низкоэнергетичную область максимумов валентных колебаний С-Н-связей и перераспределение интенсивностей между максимумами, обусловленными концевой метильной и метиленовой группами в пользу последней. Это свидетельствует о радиационном сшивании молекул новолачной смолы с участием радикалов, локализованных на концевых метильных группах. Заметного разрушения или повреждения ароматических колец при ИИ за областью пробега ионов не наблюдается, однако изменяется состав их заместителей что приводит к перераспределению интенсивности валентных колебаний. У полосы $1430-1455 \text{ см}^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями ароматического кольца, связанными с CH_2 -мостиком, в процессе имплантации наблюдается перераспределение интенсивности между максимумами 1451 и 1433 см^{-1} . Это указывает на образование сшивок или водородных связей по CH_2 -мостику. Отмеченные выше радиационно-индуцированные процессы в той или иной степени характерны для всех исследованных видов ИИ, однако их интенсивность зависит от условий имплантации – массы и энергии иона, плотности ионного тока, марки имплантатора и т.д.

После ИИ легкими ионами V^+ и P^+ в спектрах НПВО появляются интенсивные полосы с максимумами при 2151 и 2115 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями двойных кумулятивных связей, в частности $C=C=O$, что связано с радиационно-индуцированным деазотированием *o*-нафтхинондиазида и образованием кетена [7]. Также после такой имплантации наблюдается усиление адгезии ФР к кремнию, обусловленное взаимодействием кетена с гидроксильными группами оксидного слоя Si пластины [8].

Имплантация тяжелыми ионами Sb^+ приводит к появлению в спектре НПВО фоторезиста полосы при 2331 cm^{-1} (рис.1), обусловленной валентными колебаниями CO_2 . Наблюдается также образование сшивок молекул новолачной смолы, приводящее к росту микротвердости ФР пленки и сильному снижению адгезии фоторезиста к Si. Нарушение адгезии на границе раздела фоторезист/кремний способствует появлению полосы при 610 cm^{-1} , связанной с решеточным поглощением Si.

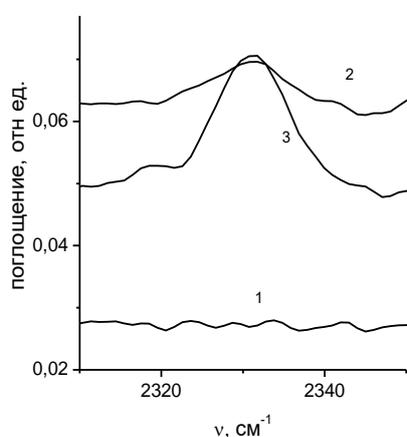


Рис. 1. Спектры НПВО исходной (1) и имплантированных Sb^+ дозами $1 \cdot 10^{16}$ (2) и $5 \cdot 10^{16} cm^{-2}$ (3) пленок ФР9120 в области двойных связей

Fig. 1. ATR spectra of the initial (1) and Sb^+ implanted with doses of $1 \cdot 10^{16}$ (2) and $5 \cdot 10^{16} cm^{-2}$ (3) FP9120 films in the double bond region

В отличие от описанной выше ИИ на имплантаторе барабанного типа «Везувий-6» при имплантации в непрерывном режиме на ИЛУ-3 радиационные измене-

ния микротвердости и спектров НПВО незначительны [9], что обусловлено нагревом до ~ 70 °С пленки ФР в процессе ИИ и распадом кетена.

При ИИ действует несколько конкурирующих механизмов радиационно-индуцированных процессов в пленке фоторезиста за областью пробега ионов. Во-первых, следует учитывать наличие в пленке упругих напряжений, возникающих вследствие испарения растворителя при сушке. В процессе ИИ в зависимости от массы иона эти напряжения могут как компенсироваться, так и увеличиваться, приводя к деформации и разрыву связей.

Во-вторых, передача энергии из области пробега ионов может осуществляться по 2 механизмам – по электронной подсистеме (преобладает в случае легких ионов) или через колебания атомов (в случае тяжелых ионов). В первом случае энергия из области пробега ионов может поступать в «запробужную» область посредством передачи низкоэнергетического (2.8 – 4.0 эВ) возбуждения по макромолекулам полимера [7] и будет доминировать разложение светочувствительного диазохинона с образованием кетена и усилением адгезии. Во втором случае более вероятны сшивки молекул новолака.

Разогрев пленки фоторезиста при ИИ приводит к ее стабилизации за счет снижения упругих напряжений и разложения кетена. Это наблюдается при имплантации на ИЛУ-3.

Кроме того, необходимо учитывать явление накопления электрического заряда в полимерном фоторезисте при ионной имплантации, которое приводит к формированию объемного заряда и созданию электрического поля с напряженностью до $5 \cdot 10^7$ В/см. Вызываемая этим полем эмиссия электронов способна модифицировать структуру фоторезистивной пленки.

Заключение

В процессе ИИ пленок ФР происходит интенсивная трансформация спектра НПВО, выражающаяся в перераспреде-

нии интенсивности полос плоскостных деформационных колебаний и пульсационных колебаний. Радиационно-индуцированные процессы за слоем внедрения ионов существенным образом зависят от условий имплантации – массы и энергии иона, плотности ионного тока, марки имплантатора и т.д. Действует несколько конкурирующих между собой механизмов радиационно-индуцированных процессов в пленке ФР за областью пробега ионов. При анализе экспериментальных данных следует учитывать наличие в пленке упругих напряжений, возникающих при сушке; различные механизмы передачи энергии из области пробега ионов; разогрев пленки, а также накопление электрического заряда в фоторезисте при ИИ.

Библиографические ссылки

1. Morshed M.M., Daniels S.M. Effect of positive photoresist on silicon etching by reactive ion etching process. *IEEE Trans. Plasma Science* 2010; 38(6): 1512-1516.
2. Current M.I. Ion implantation for fabrication of semiconductor devices and materials. *Industrial Accelerators and Their Applications* 2012; 9-56.
3. Garcia I.T.S., Zawislak F.C., Samios D. The effects of nuclear and electronic stopping powers on ion irradiated novolac-diazoquinone films. *Applied Surface Science* 2004; 228: 63-76.
4. Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Оджаев В.Б., Просолович В.С. Ионная имплантация позитивных фоторезистов. *Микроэлектроника* 2014; 43(3): 193-199.
5. Kondyurin A., Bilek M. Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space. Elsevier; 2015. 256 p.
6. Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинон-новолачного фоторезиста, имплантированных ионами бора и фосфора. *Химия высоких энергий* 2020; 54(1): 54-59.
7. Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста за областью внедрения ионов B^+ *Химия высоких энергий* 2020; 54(5): 377-386.
8. Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Свердлов Р.Л., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Петлицкий А.Н. Механизм адгезионного взаимодействия пленок диазохинон-новолачного фоторезиста с монокристаллическим кремнием. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2020; 87(4): 589-594.
9. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Эспиноза Де Лос Монтеро Г.А., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Радиационно-индуцированные процессы в пленках диазохинон-новолачного резиста на кремнии при имплантации ионов Ag^+ . *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С* 2020; (4): 43-47.

References

1. Morshed M.M., Daniels S.M. Effect of positive photoresist on silicon etching by reactive ion etching process. *IEEE Trans. Plasma Science* 2010; 38(6): 1512-1516.
2. Current M.I. Ion implantation for fabrication of semiconductor devices and materials. *Industrial Accelerators and Their Applications* 2012; 9-56.
3. Garcia I.T.S., Zawislak F.C., Samios D. The effects of nuclear and electronic stopping powers on ion irradiated novolac-diazoquinone films. *Applied Surface Science* 2004; 228: 63-76.
4. Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S. Ion implantation of positive photoresists. *Russian Microelectronics* 2014; 43(3): 194-200.
5. Kondyurin A., Bilek M. Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space. Elsevier; 2015. 256 p.
6. Vabishchevich S.A., Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. Adhesion of diazoquinone-novolac photoresist films with implanted boron and phosphorus ions to single-crystal silicon. *High energy chemistry* 2020; 54(1): 46-50.
7. Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. Modification of Diazoquinone-Novolac Photoresist Films beyond the Region of Implantation of B^+ Ions. *High energy chemistry* 2020; 54(5): 342-351.
8. Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D. I., Sverdlov R. L., Prosolovich V.S., Pyatlitski A.N. Mechanism of the Adhesive Interaction of Diazoquinone-Novolac Photoresist Films with Monocrystalline Silicon. *Journal of Applied Spectroscopy* 2020; 87(4): 647-651.
9. Vabishhevich S.A., Vabishhevich N.V., Jespinoza De Los Montero G.A., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. Radiacionno-inducirovannye processy v plenkah diazohinon-novolachnogo rezista na kremnii pri implantacii ionov Ag^+ . *Vestnik Polockogo gosudarstvennogo universiteta. Serija S* 2020; (4): 43-47. (In Russian)