

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛЕНКАХ НЕГАТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Д.И. Бринкевич¹⁾, Е.В. Гринюк^{1), 3)}, В.С. Просолович¹⁾, В.В. Колос²⁾, О.А. Зубова²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by

²⁾ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,

ул. Казинца 121А, Минск 220108, Беларусь, VVKolos@integral.by, OZubova@integral.by

³⁾Учреждение Белорусского государственного университета «НИИ физико-химических проблем», ул. Ленинградская 14, Минск 220006, Беларусь, grinyuk@tut.by

Исследованы спектры нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹ облученных электронами пленок негативного новолачного фоторезиста NFR 016D4, нанесенных на пластины монокристаллического кремния методом центрифугирования. Облучение электронами с энергией 5 МэВ выполнялось на линейном ускорителе У-003 дозой до 2·10¹⁵ см⁻². Установлено, что облучение приводит к снижению интегрального поглощения в диапазоне волновых чисел 3700-400 см⁻¹, наиболее выраженному в тонких пленках фоторезиста. Радиационная стойкость негативных фоторезистов NFR 016D4 существенно ниже, чем позитивных новолачных ФР. В процессе облучения наблюдалось перераспределение интенсивностей между максимумами полос НПВО, связанных с колебаниями С-О-С связей и С-О- связей в фенолах.

Ключевые слова: взрывная литография; негативный фоторезист; кремний; облучение электронами; нарушенное полное внутреннее отражение.

RADIATION-INDUCED PROCESSES IN NEGATIVE PHOTORESIST FILMS ON SINGLE-CRYSTAL SILICONE

D.I. Brinkevich¹⁾, E.V. Grinyuk^{1), 3)}, V.S. Prosolovich¹⁾, V.V. Kolos²⁾, O.A. Zubova²⁾

¹⁾Belarusian State University,

4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by

²⁾JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company,

121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, VVKolos@integral.by, OZubova@integral.by

³⁾Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
14 Leningradskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, grinyuk@tut.by

The spectra of attenuated total reflection in the wavenumber range 400-4000 cm⁻¹ of electron-irradiated films of negative novolak photoresist NFR 016D4 deposited on single-crystal silicon wafers by centrifugation are studied. The films were irradiated by electrons with energy of 5 MeV on a U-003 linear electron accelerator at doses up to 2·10¹⁵ cm⁻². The density of the electron beam 1·10¹² cm⁻²·s⁻¹ was monitored by means of a Faraday cylinder. The temperature of the samples in the process was not higher than 310 K. It has been established that irradiation leads to a decrease in the integral absorption in the range of wave numbers 3700-400 cm⁻¹, which is most pronounced in thin photoresist films. The radiation resistance of negative NFR 016D4 photoresist is significantly lower than that of positive novolac photoresists. During irradiation, a redistribution of intensities between the maxima of the ATR bands associated with vibrations of C-O-C bonds and C-O- bonds in phenols was observed. Experimental regularities of changes in optical characteristics of thin photoresist films irradiated with electrons were explained with respect to peculiarities of radiation chemistry of diazoquinon-novolac resins.

Keywords: explosive lithography; negative photoresist; silicon; electron irradiation; attenuated total reflection.

Введение

В современной микроэлектронике все большее распространение получает метод «взрывной» (lift-off) литографии. Основ-

ным преимуществом этого метода является возможность формирования металлических токопроводящих дорожек на таких подложках, где использование жидкост-

ного или плазменного травления является нежелательным. Одним из главных факторов успешного выполнения данного типа литографии является наличие отрицательного угла наклона маски фоторезиста (нависающий профиль боковых стенок). На такие боковые стенки профиля металл не осаждается, что облегчает процесс удаления слоя фоторезиста и обеспечивает гладкость края формируемого элемента. При экспонировании негативного фоторезиста (ФР) происходит «сшивка» полимеров, в результате чего пленка становится нерастворимой в проявителе [1]. При воздействии актиничного излучения верхние слои ФР пленки получают более высокую дозу энергии, чем нижние. Вследствие этого нижние слои пленки лучше растворяются в проявителе, что способствует формированию отрицательного угла маски ФР (нависающих боковых стенок профиля). В качестве пленкообразующего полимера ФР для «взрывной» литографии обычно используют растворимые в водно-щелочном проявителе фенолоформальдегидные смолы, крезолоформальдегидные смолы или их смеси.

Целью настоящей работы являлось исследование модификации спектров нарушенного полного внутреннего отражения пленок фоторезиста NFR 016D4 на монокристаллическом кремнии. Фоторезисты серии NFR (производитель JSR, Токуо, Япон) являются химически усиленными негативными резистами на основе новолачной смолы.

Основная часть

Пленки негативного ФР NFR 016D4 толщиной 3.5 и 5.2 мкм наносились на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования [2]. Растворитель – метил-3-метоксипропилат. После формирования пленки ФР проводилась её сушка при температуре 90 °С.

Облучение электронами с энергией 5 МэВ выполнялось на линейном ускорителе У-003 дозой до $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Плотность

электронного пучка - $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура образцов в процессе облучения не превышала 310 К.

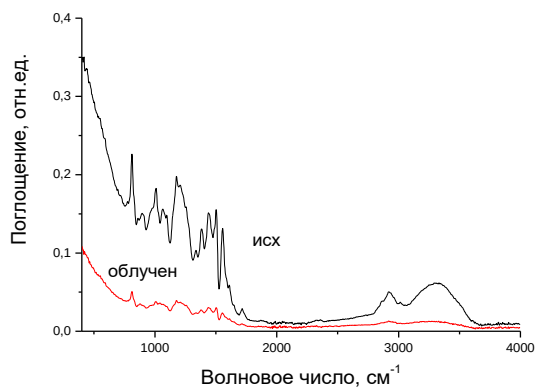
Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) структур ФР/кремний в диапазоне $\nu = 400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ регистрировались при комнатной температуре спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH). Разрешение составляло 2 см^{-1} , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась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

Спектры НПВО исходных и облученных пленок негативного новолачного фоторезиста марки NFR 016D4 разной толщины представлены на рис. 1. Облучение электронами приводило к снижению интегрального поглощения в обеих пленках. Отметим, что в тонких пленках (рис.1а) радиационно-индуцированные изменения спектров НПВО выражены более отчетливо, чем в толстых (рис. 1а). Это может быть обусловлено более высоким содержанием остаточного растворителя после сушки более толстой пленки.

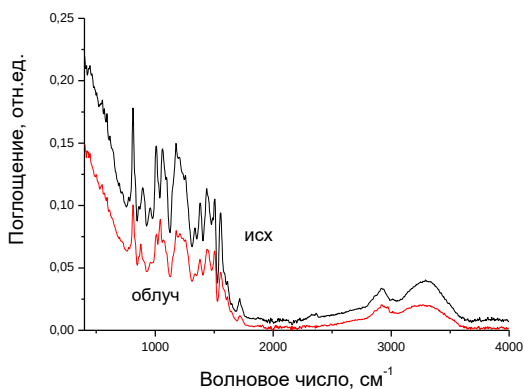
Следует отметить сильное снижение (в 3.5 раза) фонового поглощения при $\nu < 1600 \text{ см}^{-1}$ после облучения тонких пленок (рис.1а). В толстых пленках аналогичное снижение фонового поглощения было слабо выражено (рис.1б). Резкий рост фонового поглощения при $\nu < 1600 \text{ см}^{-1}$ в спектрах НПВО ФР пленок на Si обусловлен процессами (рассеянием/отражением) на границе раздела ФР/кремний [4]. Полученные экспериментальные результаты указывают на модификацию приграничных слоев ФР, приводящую, вероятнее всего, к усилению адгезии и, соответственно, к снижению рассеяния света на границе раздела ФР/Si.

Радиационная стойкость негативных фоторезистов NFR 016D4 существенно ниже, чем позитивных новолачных ФР. Так заметные изменения интенсивности полос НПВО в позитивных фоторезистах ФП9120 и S1813 наблюдались только при $\Phi \geq (3\text{--}10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [3]. В нашем случае существенное снижение интенсивности

полос НПВО имело место уже при $\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1).



(а)



(б)

Рис. 1. Спектры НПВО облученных электронами дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ пленок негативного фоторезиста NFR 016D4 толщиной 3.5 мкм (а) и 5.2 мкм (б)

В диапазоне $\nu = 1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ при облучении наблюдалась существенная трансформация спектра НПВО – появлялась новая полоса при 1043 см^{-1} , интенсивность полос 1011 и 1068 см^{-1} резко снижалась. В области $1170\text{--}1280 \text{ см}^{-1}$ наблюдалось перераспределение интен-

сивности полос в пользу более высоко-энергетичных (рис.1б). В этом диапазоне волновых чисел наблюдаются колебания С–О–С связей, имеющих в растворителе, и С–О– связей в фенолах. Вероятнее всего эти трансформации связаны с распадом остаточного растворителя.

Закключение

Облучение негативного фоторезиста NFR 016D4 дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ приводит к снижению интегрального поглощения, наиболее выраженному в тонких пленках. Радиационная стойкость указанных ФР существенно ниже, чем позитивных новолачных ФП9120 и S1813. При облучении наблюдалось перераспределение интенсивностей между максимумами полос, связанных с колебаниями С–О–С связей в растворителе и С–О– связей в фенолах.

Библиографические ссылки

1. Моро У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. Ч. 1. М.: Мир, 1990. 606 с.
2. Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Просолович В.С., Оджаев В.Б., Бринкевич С.Д., Янковский Ю.Н. Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора. *Микроэлектроника* 2019; 48(3): 235-239.
3. 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.
4. 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.