

МОДИФИКАЦИЯ ПРИ ХРАНЕНИИ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА ФП9120, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ СУРЬМЫ

Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, С. А. Вабищевич², Н. В. Вабищевич²

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 индентирования исследована модификация в процессе длительного хранения прочностных свойств имплантированных ионами Sb^+ пленок диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120 на монокристаллическом кремнии. Зависимости микротвердости от нагрузки после имплантации были немонотонными, что обусловлено наличием у границы раздела фоторезист/кремний упругих напряжений. Длительное хранение приводило к исчезновению немонотонности зависимостей микротвердости от нагрузки вследствие релаксации упругих напряжений. В процессе хранения наблюдалось увеличение микротвердости фоторезистивных пленок, обусловленное сшиванием молекул фенолформальдегидной смолы. Этот процесс стимулирован разложением при ионной имплантации диазохинона. После хранения имплантированная фоторезистивная пленка не подвержена упругопластическому восстановлению после снятия нагрузки.

Ключевые слова: позитивный диазохинонноволачный фоторезист; ионная имплантация; микроиндентирование; микротвердость.

MODIFICATION DURING STORAGE OF DIAZOQUINONENOVOLAC PHOTORESIST FP9120 FILMS IMPLANTED WITH ANTIMONY IONS

Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, С. А. Вабищевич², Н. В. Вабищевич²

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

²⁾ *Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk, Blohina str. 29, 211440, Novopolotsk, Belarus
Corresponding author: V. S. Prosolovich (Prosolovich@bsu.by)*

The modification during long-term storage of the strength properties of implanted with Sb^+ ions diazoquinonenovolac photoresist FP9120 films on monocrystalline silicon was investigated by the indentation method. The dependences of microhardness on the load after implantation were nonmonotonic, due to the presence of elastic stresses at the photoresist/silicon interface. Long-term storage led to the disappearance of the non-monotonicity of the microhardness dependences on the load due to the relaxation of elastic stresses. During storage, an increase in the microhardness of the photoresistive films was observed due to the crosslinking of phenol-formaldehyde resin molecules. This process was stimulated by decomposition of diazoquinone during ion implantation. After storage, the implanted photoresistive film is not subject to elastic-plastic recovery after removal of the load.

Key words: positive diazoquinone-novolac photoresist; ion implantation; microindentation; microhardness.

ВВЕДЕНИЕ

Позитивные фоторезисты ФП9120 широко используются в фотолитографических процессах. Они представляют собой композит из светочувствительного агента (О-нафтохинондиазида) и фенолформальдегидных смолы [1]. В качестве растворителя используется 1-метокси-2-пропилацетат. Фоторезисты (ФР) в современной электронике часто используются в качестве масок при ионной имплантации, которая позволяет с высокой точностью управлять концентрацией легирующей примеси. Так имплантация ионами Sb^+ с энергией 60 кэВ применяется при формировании n^+ стоков в КМОП-технологии и n^+ скрытого слоя в БиКМОП-технологии. При ионной имплантации модификация структуры полимера наблюдается далеко за областью внедрения ионов [2, 3]. Ранее [4] было показано, что в имплантированных Sb^+ пленках наблюдается эффект радиационного упрочнения, обусловленный процессами радиационного сшивания молекул новолачной смолы. Целью настоящей работы являлось исследование методом индентирования изменения прочностных свойств имплантированных ионами Sb^+ пленок диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120 на кремнии при длительном хранении.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1,8 мкм наносились на поверхность пластин (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования [5]. После формирования пленки ФР на рабочей стороне пластины проводилась её сушка при температуре 90 °С. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью конфокального микроскопа MicroProof по 5 фиксированным точкам, расположенным на двух взаимно перпендикулярных диаметрах на каждой пластине. Имплантация ионами Sb^+ с энергией 60 кэВ в интервале доз $1 \times 10^{15} - 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ проводилась в остаточном вакууме не хуже $10^{-5} \text{ мм. рт. ст.}$ на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6».

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре. В качестве индентора использовался алмазный накопечник в форме пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 1...50 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. При измерении для каждой экспериментальной точки на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков. Определение восстановленной микротвердости (H) выполнялось по стандартной методике. Обработка результатов измерений проводилась с использованием методов математической статистики, что обеспечивало погрешность измерений микротвердости менее 2,5 % с доверительной вероятностью 0,95.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Отпечатки индентора в имплантированных ионами Sb^+ пленках фоторезиста ФП9120 непосредственно после проведения имплантации и после хранения в течение 10 лет представлены на рис. 1. Отпечатки индентора имели бочковидную форму (рис. 1, а), которая не изменялась после длительного хранения. Это указывает на наличие растягивающих напряжений в полимерной пленке. При нагрузках свыше 20 г в центре отпечатка наблюдаются светлые квадраты – отпечатки в кремниевой подложке

ке, поскольку при этих нагрузках глубина внедрения индентора превышает толщину пленки фотополимера.

Имплантированные пленки ФР ведут себя как хрупкие материалы [6]. Имплантация пленок ФР приводила к появлению трещин в пределах отпечатков. При минимальной дозе $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ радиальные трещины в пределах отпечатка наблюдаются только при нагрузках свыше 20 г (рис. 1). С увеличением дозы ионов трещинообразование внутри отпечатка усиливается и наблюдается при меньших нагрузках. При дозах свыше $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ трещинообразование настолько сильно, что приводит к искажению формы отпечатка (рис. 1). Однако при нагрузках менее 10 г даже при максимальной дозе $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ 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, рис. 1) трещин не наблюдается. Трещинообразование в пределах отпечатка обусловлено разрушением под давлением индентора карбонизированного нанокompозитного слоя, формирующегося в процессе имплантации в области пробега ионов вследствие интенсивного выделения газов (преимущественно, соединений водорода и кислорода).

После длительного хранения вид отпечатков существенным образом не изменился (рис. 1, б, в) – также наблюдались развитые трещины в пределах отпечатка, что характерно для всех доз. Плотность трещин отчасти снижается при уменьшении нагрузки ниже 10 г. При этих нагрузках более четко видны контуры отпечатка на поверхности полимера.

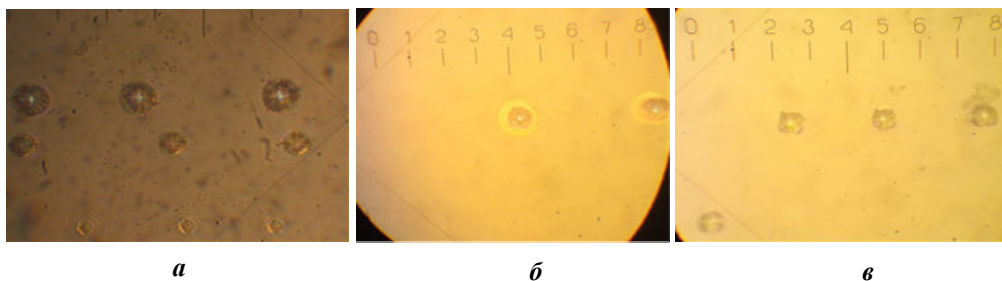


Рис. 1. Характерные отпечатки на поверхности пленок ФП9120:
а – сразу после имплантации; б, в – после хранения в течение 10 лет (б, в).
Нагрузка – 50 и 20 г. Доза имплантации, см^{-2} : а, б – 1×10^{15} ; в – 5×10^{16}

Отметим, что в имплантированных дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ образцах после длительного хранения вокруг отпечатков появились ореолы (рис. 1, б) – светлые полосы, обусловленные интерференцией в клине, который образуется в области навалов. Это может свидетельствовать о релаксации остаточных напряжений, возникающих вокруг отпечатка при индентировании. В образцах, имплантированных дозами $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и выше, таких ореолов не наблюдалось. Это указывает на то, что карбонизированный нанокompозитный слой, формирующийся при имплантации в области пробега ионов, препятствует релаксации остаточных напряжений вокруг отпечатков. Этот слой очень компактный, плотный и механически устойчивый. Он устойчив к щелочным травителям и препятствует выносу газообразного CO_2 в условиях глубокого вакуума при ионной имплантации [4].

Длительное хранение резко изменяло характер зависимости микротвердости структур фоторезист/кремний от нагрузки (рис. 2 а, б). Непосредственно после имплантации указанные зависимости имели явно выраженный немонотонный характер с минимумом при нагрузке 20 г, усиливающийся при увеличении дозы имплантации (рис. 2, а). Отметим, что при этой нагрузке индентор пересекает границу раздела фоторезист/кремний. Это указывает на то, что немонотонный характер зависимости $H(P)$ после имплантации Sb^+ связан с процессами, протекающими у границы раздела фоторезист/кремний и может быть обусловлен следующими причинами:

- снижением при ионной имплантации Sb^+ адгезии фоторезиста к кремнию;
- возникновением в процессе имплантации у границы раздела фоторезист/кремний напряжений, препятствующих растяжению пленки. В этом случае при пересечении индентором границы раздела эти напряжения снимаются, происходит растяжение отпечатка, его размеры увеличиваются, что обуславливает снижение значений восстановленной микротвердости.

Поскольку заметных отслоений фоторезистивной пленки от подложки в процессе индентирования, характерных для пленок с плохой адгезией [7], не наблюдалось, первая из указанных причин кажется маловероятной. В подтверждение этого вывода свидетельствует также тот факт, что ранее [8] при имплантации ионов B^+ и P^+ было показано, что на границе раздела фоторезист–кремний происходит образование сложноэфирных сшивок между гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя кремниевой пластины и карбоксильной группой 1-Н-инден-3-карбоновой кислоты, привитой к полимеру, которое приводит к усилению адгезии пленки фоторезиста ФП9120 к кремнию (увеличению удельной энергии отслаивания G пленки от подложки). Кроме того, в работе [9] наблюдалось усиление адгезии к кремнию пленок диазохинонноволочных фоторезистов разных производителей (ФП9120, SPR-700 и S1813 G2 SP15) при облучении электронами.

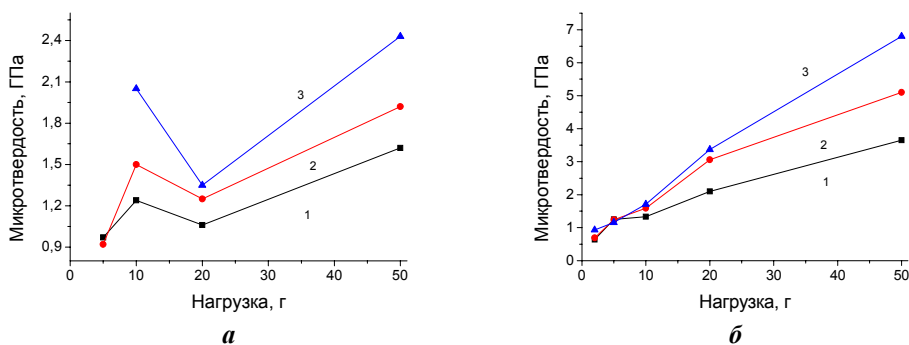


Рис. 2. Зависимость от нагрузки микротвердости имплантированных Sb^+ пленок фоторезиста ФП9120: а – сразу после имплантации; б – после хранения в течение 10 лет.
Доза, $см^{-2}$: 1 – 1×10^{15} ; 2 – 1×10^{16} ; 3 – 5×10^{16}

После хранения в течение 10 лет немонотонность зависимости микротвердости от нагрузки $H(P)$ исчезала (рис. 2, б), и указанные зависимости приобрели вид стандартных зависимостей $H(P)$ для полимерных пленок на кремнии с хорошей адгезией. Вероятнее всего, это обусловлено усилением адгезии фоторезиста к кремнию, свя-

занному с образованием новых ковалентных связей Si–C и Si–O–C между ФР и Si, которое отмечалось ранее в работе [9]. Это, в свою очередь, приводит к релаксации упругих напряжений у границы раздела фоторезист/кремний.

Отметим далее, что микротвердость имплантированных структур фоторезист/кремний после длительного хранения возросла на всех нагрузках и при всех дозах имплантации (рис. 3). Особенно это выражено при нагрузках ≥ 20 г, когда индентор пересекает границу раздела фоторезист/Si. Как отмечалось выше, это может быть связано с релаксацией упругих напряжений у границы раздела фоторезист/Si. Возрастание микротвердости при нагрузках ≤ 10 г обусловлено сшиванием молекул фенолформальдегидной смолы при длительном хранении. Этот процесс был стимулирован разложением в процессе ионной имплантации диазохинона [4, 5], который, взаимодействуя с молекулами фенолформальдегидной смолы, препятствует их сшиванию. Увеличение значений микротвердости, обусловленное сшиванием макромолекул новолака в объеме полимера, отмечалось ранее [9] как при длительном хранении, так и при облучении электронами пленок диазохинонноволочных фоторезистов различных производителей – ФП9120, SPR 700 и S1813 G2 SP15. Возможность сшивания фенолформальдегидной смолы по $-\text{CH}_2-$ фрагментам отмечалась ранее авторами [10].

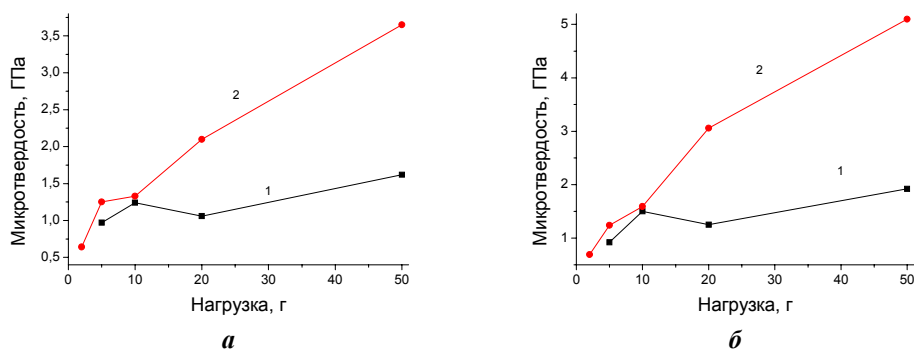


Рис. 3. Зависимость от нагрузки микротвердости имплантированных Sb^+ пленок фоторезиста ФП9120 дозами: а – $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$; б – $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ сразу после имплантации (1) и после хранения в течение 10 лет (2)

После длительного хранения стало возможным измерение микротвердости при нагрузке 2 г. При этой нагрузке видны отпечатки на всех исследовавшихся образцах. При измерениях непосредственно после имплантации отпечатков на нагрузке 2 г не наблюдалось, что обусловлено упругим восстановлением отпечатков при снятии нагрузки. Это указывает на то, что при хранении имплантированных пленок фоторезиста ФП9120 протекает процесс сшивки молекул фенолформальдегидной смолы, и полимерная пленка становится менее подверженной упругопластическому восстановлению после снятия нагрузки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обнаружена немонотонная зависимость микротвердости от нагрузки после имплантации ионами Sb^+ пленок диазохинонноволочного фоторезиста ФП9120 на монокристаллическом кремнии, что обусловлено наличием у границы раздела фоторезист/кремний упругих напряжений. При длительном хранении на-

блюдалась их релаксация, приводящая к исчезновению немонотонности зависимостей микротвердости от нагрузки. Отмечено также сшивание молекул фенолформальдегидной смолы при длительном хранении. Этот процесс стимулирован разложением в процессе ионной имплантации диазохинона. При хранении имплантированная фоторезистивная пленка становится менее подверженной упругопластическому восстановлению после снятия нагрузки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бринкевич, Д.И. Ионная имплантация диазохинонноволачного фоторезиста / Д.И. Бринкевич, С.Д. Бринкевич, В.С. Просолович // *Химия высоких энергий*. – 2022. – Т.56, № 4. – С.284–292.
2. Kondyurin, A., Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space./ A. Kondyurin, M. Bilek. – Elsevier, 2015. – 256 p.
3. Бринкевич, Д.И. Модификация пленок диазохинонноволачного фоторезиста имплантацией ионов сурьмы / С.Д. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский // *Журнал Белорусского государственного университета*. – 2020. – № 2. – С.62–69.
4. Ионная имплантация позитивных фоторезистов // Д. И. Бринкевич [и др.] // *Микроэлектроника*. – 2014. – Т.43, № 3. – С.193–199.
5. Бринкевич, С.Д. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста имплантацией ионов сурьмы / С.Д. Бринкевич, Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович // *Микроэлектроника*. – 2021 – Т.50, № 1. – С.36–42.
6. Бринкевич, Д.И. Микропрочностные свойства монокристаллического кремния, выращенного при наложении на расплав сложных электромагнитных полей / Д.И. Бринкевич, Н.В. Вабищевич, С.А. Вабищевич // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки*. – 2012. – № 4. – С.77–82.
7. Облученные электронами пленки полиимида PI2610 на монокристаллическом кремнии / С.А. Вабищевич [и др.] // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика* – 2024. – № 1(42). – С. 41–46.
8. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинон-новолачного фоторезиста, имплантированных ионами бора и фосфора / С.А. Вабищевич [и др.] // *Химия высоких энергий*. – 2020. – Т.54, № 1. – С.54–59.
9. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинонноволачных фоторезистов, облученных электронами / С.А. Вабищевич [и др.] // *Химия высоких энергий*. – 2024. – Т. 58, № 1. – С.118–126.
10. DNQ-novolac photoresist revisited: ^1H and ^{13}C NMR evidence for a novel photoreaction mechanism / Debmalya Roy [et al.] // *Magnetic resonance in chemistry*. – 2003. – V. 41. – P. 84–90.

ПЛЕНКИ НЕГАТИВНОГО ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ФОТОРЕЗИСТА НА КРЕМНИИ

**Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, Е. В. Гринюк¹,
В. В. Колос², О. А. Зубова²**

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

²⁾ *ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца, 121А, 220018, Минск, Беларусь, e-mail: VVKolos@integral.by*

В спектрах диффузного отражения фоторезистивных пленок на монокристаллическом кремнии полосы поглощения наблюдаются на фоне интерференционных полос, что позволяет при известной геометрической толщине пленки определить показатель преломления фоторезиста. Показано, что диффузное отражение обладает более высокой чувствительностью по сравнению однократным нарушенным полным