

ОПТИЧЕСКИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НЕГАТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА AZ nLOF 5510 НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

*С.А. Вабищевич, канд. физ.-мат. наук, доц.¹, Н.В. Вабищевич¹,
С.А. Абрамов², Д.И. Бринкевич, канд. физ.-мат. наук, доц.²,
В.С. Просолович, канд. физ.-мат. наук, доц.²,
В.В. Колос, канд. техн. наук³, О.А. Зубова³*

¹Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой,
Новополоцк, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,
Минск, Беларусь

Методами индентирования и ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения исследованы пленки негативного фоторезиста (ФР) AZ nLOF 5510 толщиной 0,99 мкм, нанесенные на поверхность пластин кремния методом центрифугирования. В спектрах диффузного отражения структур ФР/кремний полосы поглощения фоторезиста наблюдаются на фоне интерференционных полос, что позволяет использовать методику для измерения толщины пленки или ее показателя преломления. Наиболее интенсивными в спектрах ФР серии AZ nLOF являются полосы валентных колебаний ароматического кольца, пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца, широкая структурированная полоса с несколькими максимумами в диапазоне 1050–1270 см⁻¹ и полоса, связанная с CH₂-мостиком. Показано, что дополнительная сушка и ионное травление в потоке Ar⁺ приводит к увеличению микротвердости пленки AZ nLOF 5510, обусловленному сшиванием молекул фоторезиста. Исходные фоторезистивные пленки при индентировании ведут себя как упругопластичные материалы, а после дополнительной обработки с использованием ионного травления, как твердые непластичные материалы.

Ключевые слова: негативный фоторезист, микроиндентирование, ИК спектроскопия, диффузное отражение.

Негативный фоторезист (ФР) AZ nLOF 5510 (MicroChemicals GmbH, Германия) предназначен для получения тонких пленок (от 0,7 до 1,6 мкм) в однослойных процессах обратной (lift-off) литографии. Так при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин толщина фоторезистивной пленки AZ nLOF 5510 составляет 0,90 мкм. Углы наклона боковых стенок можно регулировать в зависимости от процесса: от сильно ретроградных до 90 градусов по вертикали. Рекомендуются разработчиком проявители – AZ 300MIF или AZ 726MIF [1]. Они разработаны под i-линию (365 нм) дуговой лампы. AZ nLOF 5510 применяется также в процессах RIE травления и ионной имплантации. Они чувствительны к электронному облучению, что позволяет комбинировать ультрафиолетовую

и высокоразрешающую электронную литографию. В качестве растворителя используется пропиленгликоль ацетат монометилового эфира (PGMEA).

Целью настоящей работы являлось исследование методами индентирования и диффузного отражения прочностных и оптических характеристик пленок негативного фоторезиста AZ nLOF 5510 на пластинах монокристаллического кремния.

Пленки негативного фоторезиста марки AZ nLOF 5510 толщиной 0,99 мкм наносились на поверхность Si с ориентацией (111) методом центрифугирования при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин [2]. Перед нанесением ФР пластины кремния подвергались стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. После формирования пленки фоторезиста проводилась ее сушка при температуре 90 °С. Часть образцов впоследствии подвергалась дополнительному усилению (облучение светом с $\lambda = 404$ нм в течение 106 с и последующая сушка при 115 °С длительностью 60 с) и ионному травлению в течение 20 мин в потоке Ar^+ (скорость потока 6 см³/мин) с энергией 160 эВ. Измерение геометрической толщины пленок фоторезистов выполнялось на растровом электронном микроскопе.

ИК-Фурье спектры структур фоторезист/Si регистрировались в диапазоне 400–4000 см⁻¹ при комнатной температуре спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH) с приставкой для измерения диффузного отражения. Количество сканов 24. Разрешение было не хуже 4 см⁻¹. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

Микроиндентирование проводилось на приборе PMT-3 по стандартной методике при комнатной температуре. В качестве индентора использовался алмазный наконечник 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 [3]. Обработка результатов измерений проводилась с использованием методов математической статистики, что обеспечивало погрешность измерений восстановленной микротвердости (H) менее 2,5 % с доверительной вероятностью 0,95.

В спектре диффузного отражения структур фоторезист/кремний полосы поглощения наблюдаются на фоне интерференционных полос. При толщине ФР пленки ~ 1 мкм полосы поглощения отчетливо проявляются на фоне первой интерференционной полосы (рис. 1), что позволяет достаточно уверенно определять соотношение интенсивностей полос поглощения и анализировать изменение их интенсивности при внешних воздействиях.

Наиболее интенсивными в спектре диффузного отражения пленок AZ nLOF 5510 являются полосы валентных колебаний ароматического кольца (~ 1500 см⁻¹), пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца (сдвоенный максимум ~ 1595 и 1610 см⁻¹) и полоса с максимумом ~1430 см⁻¹, обусловленная колебаниями бензольного кольца, связанного с CH₂-мостиком [4]. Эти полосы наблюдались ранее в позитивных [5] и негативных [6] фоторезистах на основе фенолформальдегидных смол.

Наблюдалась также интенсивная широкая полоса с несколькими максимумами в интервале волновых чисел $\nu = 1050\text{--}1270\text{ см}^{-1}$. В этом диапазоне проявляются колебания С–О и С–С-связей в растворителе и плоскостные деформационные колебания С–О связей фенольной группы фенолформальдегидной смолы [6]. В диапазоне волновых чисел $\nu = 1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ присутствовала полоса, обусловленная валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}_{\text{str}}$ связей в сложных ароматических эфирах. Она имела 2 максимума (рис. 1), что может быть обусловлено образованием адгезионной связи с кремнием.

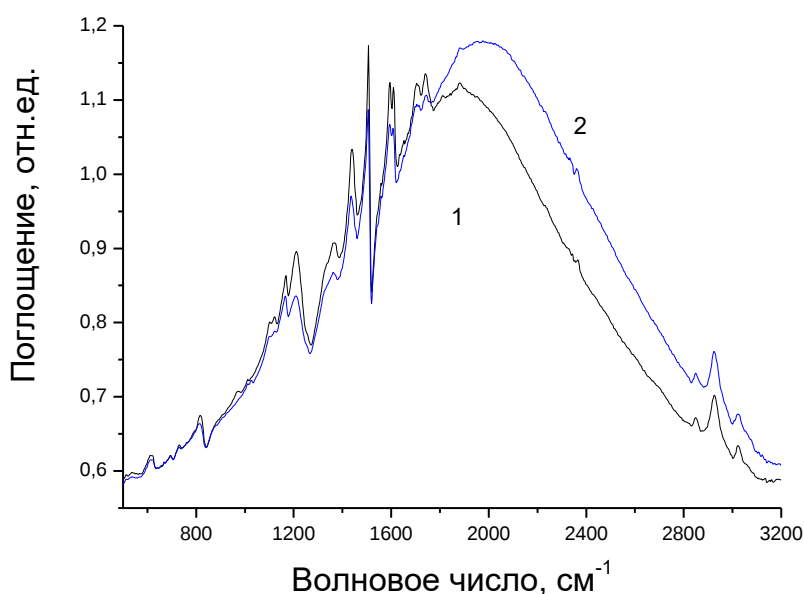


Рисунок 1. – Спектр диффузного отражения пленок фоторезиста AZ nLOF 5510 исходных (1) и после дополнительного усиления и ионного травления (2)

Наблюдался также ряд полос средней и малой интенсивности в области волновых чисел $\nu = 400\text{--}900\text{ см}^{-1}$, энергетическое положение и принадлежность которых к функциональным группам были подробно рассмотрены в [6]. Наиболее сильной из них была полоса деформационных колебаний С–Н связей ароматического кольца с максимумом при 810 см^{-1} .

В спектрах диффузного отражения ФР пленок наблюдались также полосы с максимумами при ~ 2870 и 2925 см^{-1} , обусловленные ассиметричными и симметричными валентными колебаниями С–Н₂ связей, и полоса с максимумом при 3010 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями С–Н связи. Отметим, что интенсивность полос колебаний С–Н₂ связей была существенно выше интенсивности полосы колебаний С–Н связей (рис. 1).

Наличие в спектрах диффузного отражения интерференционных полос открывает дополнительные возможности для исследования фоторезистивных пленок. Известно, что энергетическое положение максимумов этих полос определяется выражением: $m\lambda = 2dn$, где m – номер максимума; λ – длина волны максимума; n – показатель преломления пленки; d – геометрическая толщина пленки. Это позволяет измерить толщину пленки (при известном n) или при известной геометрической толщине пленки определить показатель преломления n фоторезистивной пленки.

Отметим, что дополнительное усиление и последующее ионное травление не приводило к существенной трансформации спектров диффузного отражения. Имело место только небольшое (на $\sim 9\%$) смещение максимума первой интерференционной полосы в высокоэнергетическую область, обусловленное уменьшением толщины пленки. Этот результат совпадает с данными, полученными на электронном микроскопе, согласно которым после дополнительного усиления и ионного травления геометрическая толщина фоторезистивной пленки снижается с 0,99 мкм до 0,91 мкм.

С другой стороны, облучение светом с длиной волны $\lambda = 404$ нм в течение 106 с, сушка при 115°C длительностью 60 с и последующее ионное травление в потоке Ar^+ приводило к увеличению микротвердости фоторезистивной пленки. На рис. 2 приведены фотографии отпечатков индентора в пленках AZ nLOF 5510. Видно, что в исходной пленке при всех использовавшихся нагрузках индентор достигает границы раздела фоторезист/кремний, что проявляется в виде светлой точки в центре отпечатка (рис. 2а). Так даже при минимальной нагрузке в 2 г светлые точки в центре отпечатка, обусловленные кремнием, наблюдались у почти 90 % отпечатков. После дополнительного усиления и последующего ионного травления пленки AZ nLOF 5510 светлые точки в центре отпечатков наблюдались только при нагрузке 5 г; во всех отпечатках при 2 г они отсутствовали (рис. 2б). Указанные экспериментальные данные однозначно указывают на существенное увеличение микротвердости фоторезиста после усиления и ионного травления пленки. Возрастание микротвердости фоторезистивных пленок при различных высокоэнергетических воздействиях наблюдалось ранее в работах [5,7–9] и было связано со сшиванием молекул ФР.

На процессы сшивания молекул фоторезиста указывает также трансформация интерференционной картины на навалах отпечатков индентора в фоторезистивной пленке после дополнительной обработки с использованием ионного травления. В обработанной пленке (рис. 2б) вокруг всех отпечатков наблюдались светлые ореолы с размерами, превышающими размеры самого отпечатка. Эти ореолы обусловлены навалами от вытесненного из-под индентора материала пленки, что можно характеризовать как формирование «замороженных» остаточных напряжений после снятия нагрузки. У исходных пленок (рис. 2а) размеры ореолов вокруг отпечатков существенно меньше, что указывает на релаксацию фоторезистивной пленки после снятия нагрузки, приводящую к «рассасыванию» выдавленного в навалы материала. Таким образом, исходные пленки ведут себя как упругопластичные материалы. В обработанных пленках AZ nLOF 5510 «рассасывания» навалов не наблюдалось. При индентировании они ведут себя как твердые непластичные материалы [11]. О непластичном поведении пленок AZ nLOF 5510 после дополнительного усиления и последующего ионного травления свидетельствует также наличие трещин в области навалов у некоторых отпечатков при больших нагрузках 50 и 20 г, указывает на «охрупчивание» пленок после обработки.

Следует также отметить, высокую адгезию фоторезистивных пленок к кремнию, которая сохранялась после дополнительных обработок. Не было замечено даже единичных случаев отслаивания или растрескивания (радиальных трещин у углов отпечатков).

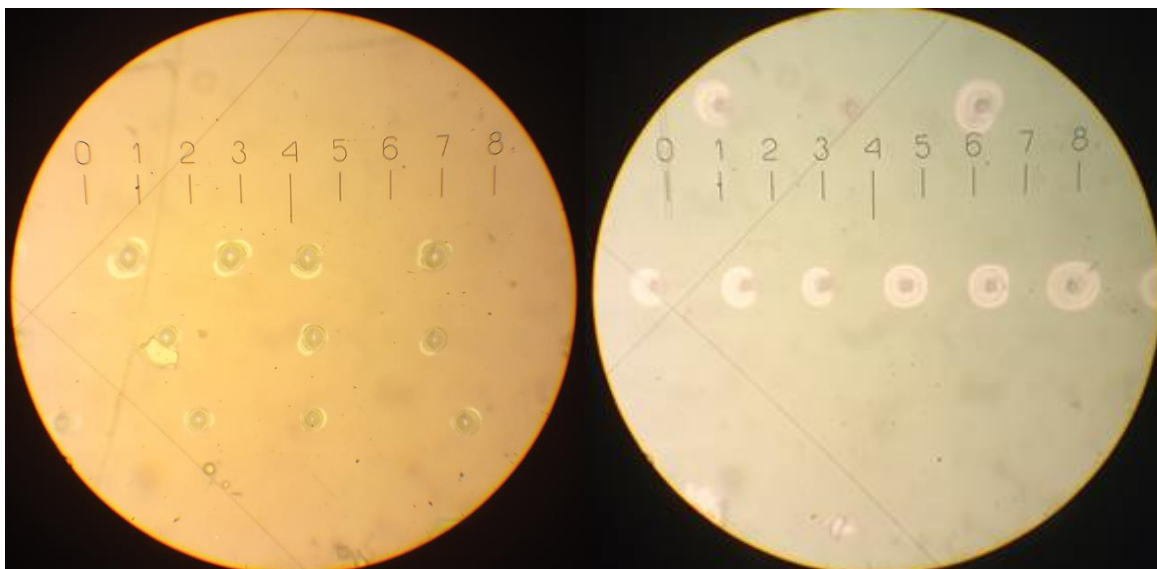


Рисунок 2. – Фотографии отпечатков индентора в пленках фоторезиста AZ nLOF 5510 исходных (1) и после дополнительного усиления и ионного травления (2).

Заключение. В спектрах диффузного отражения структур ФР/кремний полосы поглощения фоторезиста наблюдаются на фоне интерференционных полос, что позволяет использовать методику для измерения толщины пленки или ее показателя преломления. Наиболее интенсивными в спектрах фоторезистов AZ nLOF 5510 являются полосы валентных колебаний ароматического кольца, пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца, широкая структурированная полоса с несколькими максимумами в диапазоне $1050\text{--}1270\text{ см}^{-1}$ и полоса, связанная с CH_2 -мостиком. Показано, что дополнительная сушка и ионное травление в потоке Ar^+ приводит к увеличению микротвердости пленки AZ nLOF 5510, обусловленному сшиванием молекул фоторезиста. Исходные фоторезистивные пленки AZ nLOF 5510 ведут себя как упругопластичные материалы. Однако после дополнительной обработки с использованием ионного травления их поведение при индентировании соответствует поведению твердых непластичных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://imicromaterials.com/index.php/products/ig-line-photoresists/az-nlof-5510>.
2. Бринкевич, Д.И. Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора/ Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2019. – Т. 48, № 3. – С.235–239.
3. Бринкевич, Д.И. Физико-механические свойства эпитаксиальных слоев GaP / Д.И. Бринкевич, Н. В. Вабищевич, С. А. Вабищевич // Вестник Полоцкого университета. Серия С. Фундаментальные науки. – 2010. – № 9. – С.92–97.
4. Бринкевич, С.Д. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок диазохинон-новолачного резистов / С.Д. Бринкевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т. 87, № 6. – С.941–948.
5. Garcia, I.T.S. The effects of nuclear and electronic stopping powers on ion irradiated novolac–diazoquinone films/ I.T.S. Garcia, F.C. Zawislak, D. Samios // Applied Surface Science. – 2004. – V.228, N 1–4. – 63–76. – doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.027.

6. Бринкевич, Д.И. Инфракрасная Фурье-спектроскопия структур фоторезист/кремний, используемых для обратной литографии / Д.И. Бринкевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2023. – Т.90, № 6. – С. 863–869.
7. Бринкевич, Д.И. Ионная имплантация позитивных фоторезистов/ Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2014. – Т.43, № 3. – С. 193–199.
8. Вабищевич, С.А. Прочностные свойства структур фоторезист-кремний, γ -облученных и имплантированных ионами В⁺ и Р⁺ / С.А. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика – 2016. – №12. – С. 30–36.
9. Вабищевич, С.А. Индентирование облученных электронами пленок диазохинон-новолачных фоторезистов на кремнии / С.А. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика. – 2023. – № 1(40). – С. 29–37.
10. Вабищевич, С.А. Взаимодействие индентора с пленками сополимеров на основе метилметакрилата / С.А. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика. – 2016. – № 4. – С. 90–97.
11. Бринкевич, Д.И. Микропрочностные свойства монокристаллического кремния, выращенного при наложении на расплав сложных электромагнитных полей/ Д.И. Бринкевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. – 2012. – № 4. – С. 77–82.